



XXXII. OTDK 2015



Kémia és Vegyipar Szekció

Alapanyag jellemzők és feldolgozási körülmények hatásának vizsgálata PET/CNT kompozitok tulajdonságaira

Készítette:

Molnár Tímea

Vegyészmérnök MOL Msc hallgató, 3. félév

Témavezető:

Dr. Varga Csilla, egyetemi adjunktus

Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj-és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Tartalom

Rövidítésjegyzék	3
1. Irodalmi rész.....	4
1.1 Hőre lágyuló műanyagok	4
1.1.1 Tömegműanyagok	5
1.1.2 Nagyteljesítményű műanyagok	5
1.1.3 Műszaki műanyagok	5
1.2 Szén nanocső.....	8
1.3 PET/CNT kompozitok jellemzői	10
1.3.1 Mechanikai tulajdonságok	10
1.3.2 Reológiai tulajdonságok.....	12
1.4 PET felhasználás	14
1.5 PET újrahasznosítás	16
2. Célkitűzés.....	22
3. Kísérleti rész.....	22
3.1 Felhasznált alapanyagok.....	22
3.2 Kompozitok előállítása.....	23
3.3 Vizsgálati módszerek	24
Húzó jellemzők meghatározása.....	24
Reológiai vizsgálatok	24
4. Eredmények és értékelés.....	25
4.1 A feldolgozási paraméterek hatása különböző PET alapanyag esetén	25
4.2 Szén nanocső adagolásának hatása	29
4.3 Szén nanocső típusának hatása	35
Összefoglalás	39
Irodalomjegyzék.....	40
Köszönetnyilvánítás	43
MELLÉKLET	44

Rövidítésjegyzék

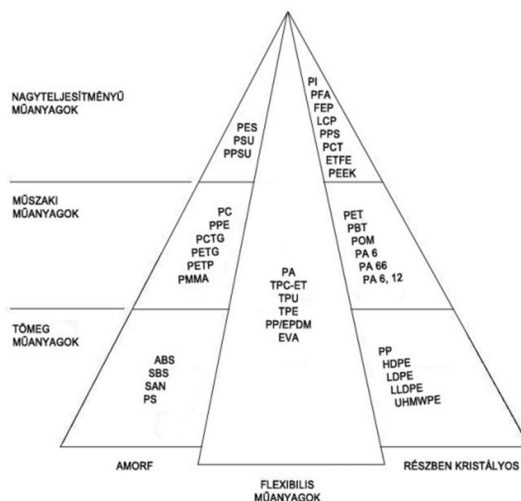
ABS	akrilnitril-butadén- sztirol
DWCNT	duplafalú szén nanocső
CNT	szén nanocső
MWCNT	többsfalú szén nanocső
PA	poliamid
PBT	poli(butilén-tereftalát)
PC	polikarbonát
PE	polietilén
PEEK	poli(éter-éter-ke-ton)
PET	poli(etilén-tereftalát)
PI	poliimid
PP	polipropilén
PPS	poli(fenilén-szulfid)
PS	polisztirol
PUR	poliuretán
PVC	poli(vinil-klorid)
SWCNT	egyfalú szén nanocső

1. Irodalmi rész

1.1 Hőre lágyuló műanyagok

Kémiai szerkezetük szerint mintegy 70 csoportba sorolhatjuk a műanyagokat, amelyek közül csak néhányat mutat be az 1. ábra. Ha azonban a blendeket és az adalékolt műanyagokat is hozzá vesszük, 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, 41].

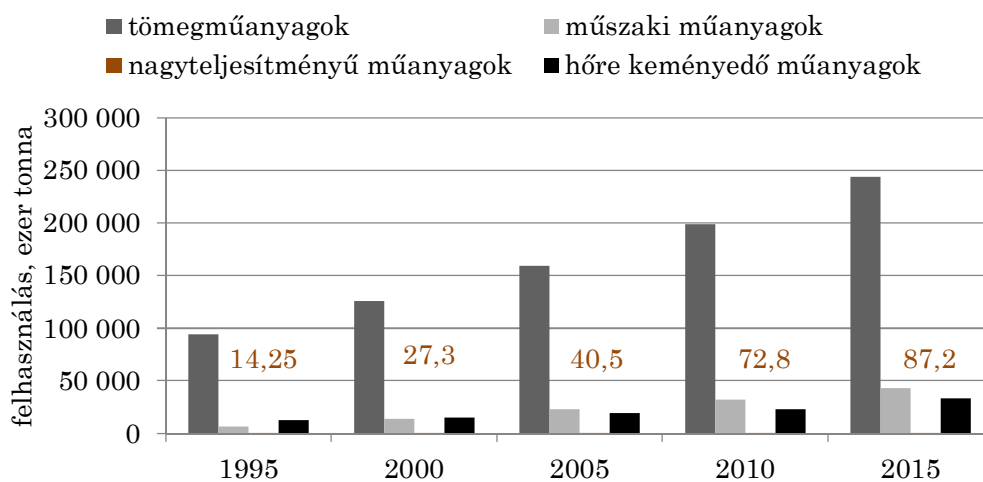


1. ábra Műanyagok egyik lehetséges csoportosítása

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 hőre lágyuló műanyagok között a következő csoportokat különböztethetjük meg: tömeg, műszaki és nagyteljesítményű műanyagok.

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 (2. ábra) [34].



2.ábra A műanyag felhasználás alakulása világszerte [35]

1.1.1 Tömegműanyagok

A tömegműanyagok nagy mennyiségben előállított műanyagok, felhasználásuk igen széles körű, előállításuk elsősorban addíciós polimerizációval történik. Ez azt jelenti, hogy a monomer egységek között kötés tartalmaznak, és csupán a szénatomokhoz kapcsolódó atomokban vagy funkciócsoportokban 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, PUR) (2. ábra) [1-4].

1.1.2 Nagyteljesítményű műanyagok

A nagyteljesítményű műanyagok rendkívül heterogén csoportot alkotnak, nem definiálhatók egyszerűen, legfeljebb valamilyen irányban kiemelkedő műszaki jellemzőkkel. Leginkább a nagy hőállóságú műszaki műanyagok tartoznak ide, amelyek rendkívüli vegyszerállóságukkal, kis sűrűségükkel, égésállóságukkal tűnnek ki. Van közöttük olyan, amely fémhez hasonló szilárdságot mutat. Nagy szilárdságuk miatt vékonyfalú termékek készítésére is alkalmasak. Ide tartoznak pl. a hőre lágyuló fluor és -kén-tartalmú polimerek (teflon, PEEK, PPS, PI) [1, 3-4].

1.1.3 Műszaki műanyagok

A műszaki műanyagok olyan műszaki célokra alkalmazott hőre lágyuló műanyagok (PA, ABS, PC, PBT, PET), 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 erők hatásainak hosszú ideig ellenálljanak. Ráadásul vannak olyan műszaki anyagok, amelyeket ha erősítünk, akkor a mechanikai jellemzőik egy fémével is megegyezhetnek. A műszaki anyagokat 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, kenőképesség, jó elektromos tulajdonságok, éghetőség. Vannak olyan alkalmazási területek, amelyek esetén csak műszaki anyagok használhatóak. Példa erre az átlátszó és törhetetlen polikarbonát golyóálló üveg. A műszaki anyagok egyre elterjedtebbek, mivel kedvező mechanikai tulajdonságaik és áruk mellett könnyebbek is fémeknél. Így alkalmazhatók lesznek olyan területekre is, ahol eddig nem tudtak megfelelő szerkezeti anyagot biztosítani. A műszaki anyagok a következő főbb családokra bonthatók: celluloidok, poliamidok vagy nylonok, acetálok vagy polioximetilének, termoplasztikus poliészterek, polikarbonát, akrilátok, (polifenilének, poliszulfonok, termoplasztikus poliiimidek és poliariléterketonok). Leggyakrabban alkalmazott képviselőik a PA, ABS, PC, PBT és PET [1,3-5].

Poliamid (PA)

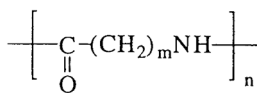
Nagyon sokféle poliamid létezik, de gazdaságosság szempontjából a 6, 66, 610, 11 és 12 poliamidok terjedtek el (3. ábra). A poliamid szó után lévő számok azt jelzik, hogy egy vagy kétféle monomerből épül fel a polimer és azok milyen szénatomszámú komponensek. Egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert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

Polikarbonát (PC)

A polikarbonát elnevezés gyártási fogalom (3. ábra). A gyakorlatban használatos polikarbonát termékek amorfak [5]. Rendkívül nagy az ütésállósága, a fémekével vetekszik és az adalékoltalan műanyagnál a legnagyobb. A legtöbb esetben átlátszóságát és rendkívüli ütésállóságát hasznosítják. Kiváló tulajdonságaihoz képest alacsony ára miatt is szívesen használják.

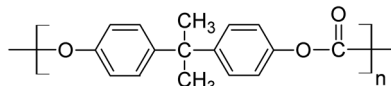
Poli(butilén-tereftalát) (PBT)

Részlegesen kristályos szerkezetű, termoplasztikus műszaki műanyag (3. ábra), legnagyobb előnye a PET-tel szemben, hogy könnyebben feldolgozható, mert gyorsabban kristályosodik [5]. A mechanikai tulajdonságai kismértékben gyengébbek, mint a PET-nek. Elsősorban üvegszálerősítésű típusait használják, emellett a polikarbonáttal alkotott blendjeihez is jelentős mennyiséget használnak fel belsőle.

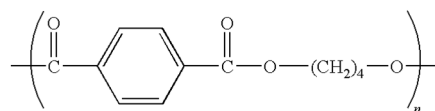


PA monomere

PA6: m=5
PA66: m=4;6



PC monomere



PBT monomere

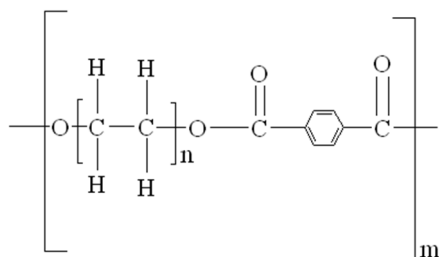
3. ábra Műszaki műanyagok

Poli(etilén-tereftalát)

A poli(etilén-tereftalát) (PET) a hőre lágyuló műszaki műanyagok egyik leggyakoribb és legfontosabb képviselője (4. ábra). A PET egy poliészter, amelyben a főláncban észter csoportokat találunk. A részben kristályos polimerek közé tartozik, mert vannak benne kristályos és amorf részek egyaránt. Nyújtás hatására kristályosodik. Mivel a PET kristályok növekedési sebessége nagyon lassú, a feldolgozási paraméterekkel befolyásolható a kristályos és az amorf részek aránya, ezáltal a polimer tulajdonságai is. Gyors lehűtéssel amorf anyagot lehet előállítani, 70°C felett azonban elkezdődik a kristályosodás. Az amorf szerkezetű PET-et palackfűvésznél, a nagyobb kristályosságú fokkal rendelkező általában nagyobb teljesítményű termékekhez alkalmazzák [1, 3, 5].

A részben 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 és dinamikus terhelésnek ellenáll. Kismértékű a feszültségkorróziós hajlama. Gyenge savak, lúgok, olajok, zsírok és aromás szénhidrogének nem támadják meg. Tulajdonságai módosítással pl. szén nanocső hozzáadásával tovább javíthatók [2, 5].

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 részben kristályos típusal [1].



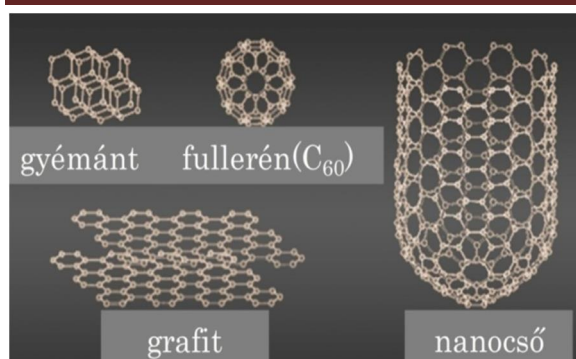
4. ábra PET monomere (n=1)

A PET feldolgozására különböző módszereket alkalmazhatunk: extrúziót, fröccsöntést, fúvást. 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 fúvást inkább palackok előállítására alkalmazzák, ilyenkor előformát fújnak a hideg szerszámba levegővel a megfelelő méretű palack előállításához [2] (1. Melléklet/A).

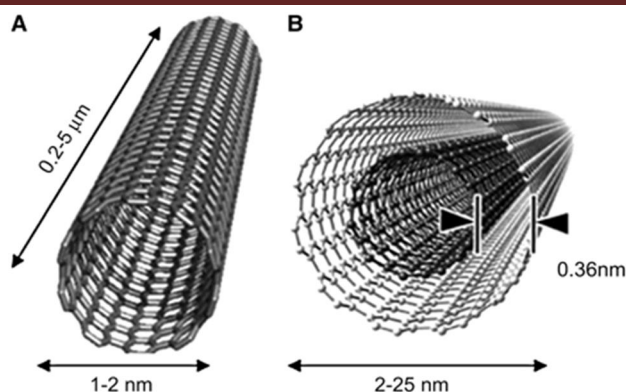
1.2 Szén nanocső

A legrégebben és legnagyobb mennyiségben felhasznált adalékok a töltő- és erősítőanyagok, amelyek a megjelenési formájuk szerint szál- és lemezes formában is előfordulhatnak. Szál- szerkezetű pl. a szénszál vagy a szén nanocső [1] (1. Melléklet/B).

A szén nanocsövek a fullerének családjába tartozó csőszerű nanoszerkezetek tehát, ahol a szénatomok egy hengerpaláston helyezkednek el (5. 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 [6-9, 41].



5. ábra Szén módosulatok



6. ábra Szén nanocsövek típusai

(A: egyfalú; B: többfalú)

A nanocsöveknek két alapvető csoportja van: egyfalú (SWCNT) és a többfalú (MWCNT) nanocsövek (6. 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) szén nanocsövek.

A szén nanocsövek alaki 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, a szénszálak (CF) esetében a fajlagos felület mindössze $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ körüli [41].

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, 41].

A szén nanocsövek nagy szögben hajlíthatóak is, 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 a szerkezetben, illetve a nanocsövek között amorf szén és grafit is található, mindez hatással van a mechanikai tulajdonságokra is [41].

1.3 PET/CNT kompozitok jellemzői

A szén nanocsövekkel (CNT) kapcsolatos kutatások elsősorban a nagy mennyiségben, gazdaságosan, jó minőségű szén nanocső előállítására, a polimerben való egyenletes eloszlására és a nanocső/polimer határfelületi adhéziójának növelésére irányulnak. Bár egyik problémára sem találtak még kielégítő műszaki megoldást, a polimerek nanocsővel történő erősítésének mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását többen vizsgálták [7, 11-21, 42].

A kedvező mechanikai szilárdságú nanokompozitok fejlesztése során két kritikus tényezőt tanulmányoznak a szén nanocső megfelelő diszperzióját a mátrixon belül, illetve a nanocső és a mátrix közötti erős határfelületi kölcsönhatás szükségességét. Ezen túlmenően nem csak a nanoméretből adódó intenzív agglomerálódási hajlamot kell figyelembe venni, hanem a morfológiával és az előállítás során keletkező amorf szén-tartalommal és fémszennyezések jelenlétével is számolni kell. A nanocsőben lévő szennyezéseket oxidációval távolítják el vagy legalábbis csökkentik, amelyek hatására a csövek szerkezetében és morfológiájában is változások következhetnek be [42].

A diszperzió finomítására és a határfelületi adhézió javítására számos felületkezelő és módosító eljárást dolgoztak ki [7,11-21]: pl. nagy koncentrációjú savakkal (kénsav, salétromsav), savak elegyével történő kezelés; kémiai módosítás UV-fénnyel, ózonnal, kálium-permanganáttal vagy hidrogén-peroxiddal végzett oxidációval; polimer láncok ojtása a felületre különböző módszerekkel; szilán kapcsoló ágensek alkalmazása; valamint ezek kombinációja.

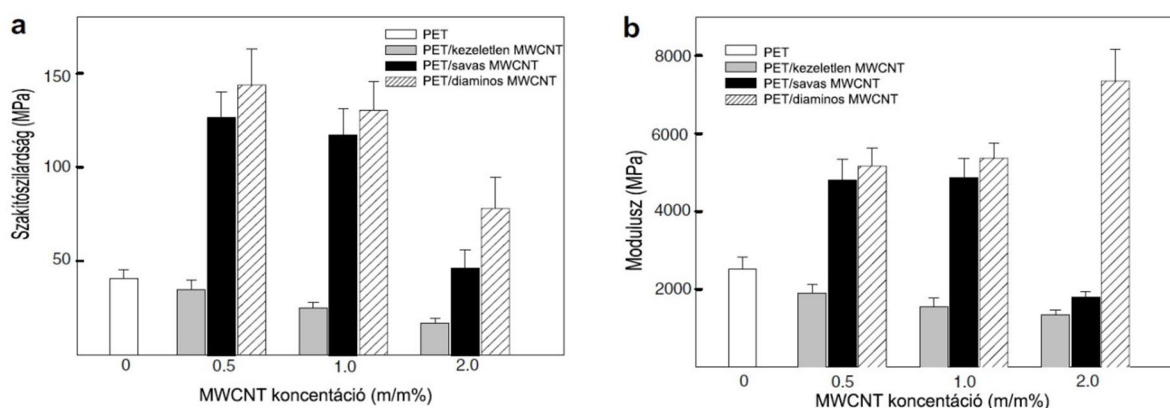
A szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitok területén, a kutatások elsősorban a szén nanocső vezetési tulajdonságainak kutatására irányulnak [7,11-13, 43-44]. Ezen kívül a hulladék PET palack újrahasznosításával ugyan többen foglalkoznak, de a szén nanocsővel történő erősítésre kevés példát találtam a folyóiratok között, gyakoribbak a szabadalmi leírások [25-27].

1.3.1 Mechanikai tulajdonságok

A szakirodalomban található publikációk alapján azt állapítottam meg, hogy nem a mechanikai tulajdonságok javítása az elsődleges szempont CNT/PET kompozitok fejlesztésére esetén. Jin és munkatársai [22] többfalú szén nanocsővel (MWCNT) dolgoztak, kezeletlen CNT mellett savas és diaminos CNT-t alkalmaztak kereskedelmi PET-ben.

A húzóvizsgálatok során a kompozitokra meghatározott szakadási nyúlás a kezeletlen CNT, savas CNT, diaminos CNT tartalmú PET irányába csökkent. Valamennyi CNT-t tartalmazó kompozit szakadási nyúlása a polimernél kisebbnek adódott. Ennek oka, hogy a PET mátrixban lévő MWCNT-k fizikai vagy kémiai keresztvárási pontként, gócpontként viselkednek és korlátozzák a polimer láncok mozgását. Ezt alátámasztják a komplex viszkozitási adatok is.

A 7. ábra mutatja a CNT/PET kompozitok szakítószilárdságát és moduluszát különböző CNT típusok és koncentrációk esetén.



Kezeletlen CNT-t tartalmazó PET kompozitok szakítószilárdsága és a modulusza monoton csökkent a CNT-koncentrációval, és az összes érték alacsonyabb volt a tiszta PET-re jellemző értékeknél. Ez a nagyfokú aggregálódás, illetve a PET és a kezeletlen CNT közötti gyenge határfelületi kölcsönhatások eredménye. A 0,5-1 m/m% CNT koncentrációig a savas CNT/PET kompozitok legalább kétszer nagyobb szilárdságot és moduluszt mutattak, mint a tiszta PET. A modulusz ugyanebben a tartományban kismértékben növekedett, azonban 2 m/m%-nál drasztikusan lecsökkent, amely a savas CNT rossz eloszlásának tulajdonítható a PET-ben. A savas CNT/PET kompozitok a kezeletlen CNT/PET kompozitokhoz hasonlóan csökkenő tendenciát mutattak a CNT-tartalommal a szakítószilárdságban és rugalmassági moduluszban, ez a csökkenés erőteljesebb volt 1-2 m/m% között.

A diaminos CNT/PET kompozitok szilárdsága és modulusza nagyobb volt, mint a tiszta PET-nek valamennyi CNT-koncentrációnál. Kis, 0,5 m/m% CNT-koncentráció esetén 140MPa körüli szakítószilárdságot sikerült elérni a PET-re jellemző ~ 40MPa-hoz képest. A CNT-koncentráció növekedésével csökkent a szakítószilárdság, de a modulusz növekvő tendenciát mutatott. A 2 m/m%-os kompozit modulusza a szerzők szerint nagy valószínűséggel a jobb diszpergálás miatt nőtt, mivel a diaminos CNT-k a PET-tel erősebb

határfelületi kölcsönhatásba léptek, még akkor is, ha a szakítószilárdság csökkenése aggregátumok képződésére utal. A diaminos CNT/PET kompozit szakító tulajdonságai jelentősen javultak, a többi MWCNT/PET kompozithoz és a PET-hez képest, amely annak köszönhető, hogy a diaminos MWCNT jobban diszpergálható és erősebb PET-CNT határfelületi kötést eredményez [22].

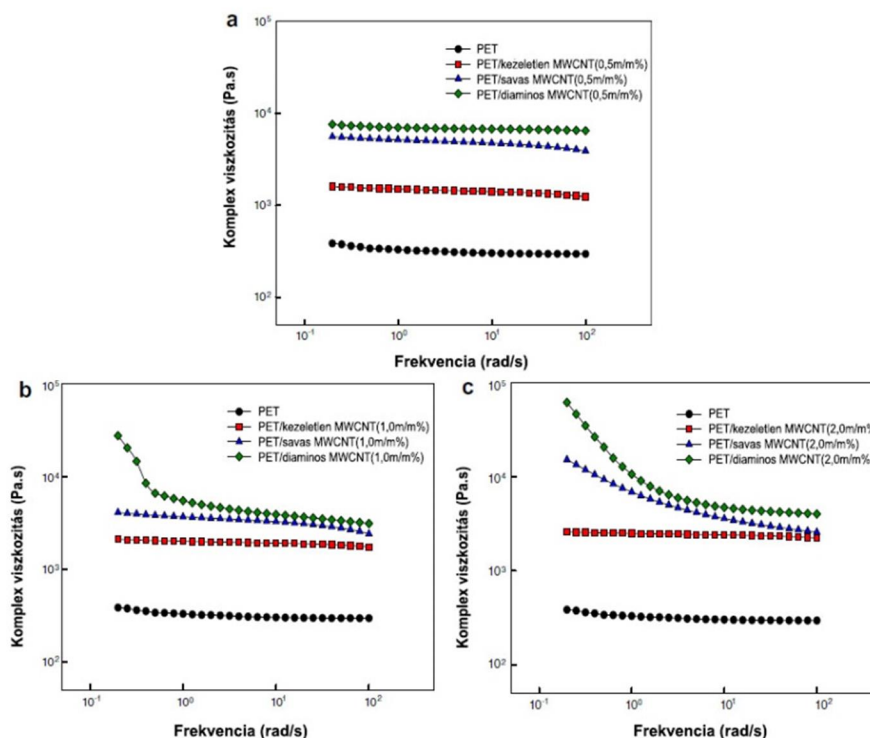
1.3.2 Reológiai tulajdonságok

A műanyagok folyási tulajdonságai alapvetően függenek a molekulatömegről, a műanyag kompozitot alkotó polimerek láncszerkezetéről (lineáris vagy elágazó), a feldolgozás hőmérsékletéről, a nyomástól, a degradációtól (molekulalánc tördelés), valamint a nyírási sebességről [23,27].

1998-ban D.J. Groves és társai [30] több lineáris alakú és elágazó polimert vizsgáltak, majd később ezek különböző arányú keverékét tanulmányozták reológiai szempontból. Ez a tanulmány az első között volt, amely lineáris és elágazó polimer kompozitokkal foglalkozott. A vizsgálatok során a Tsenoglou, a McLeish és az O'Connor keverési szabály alkalmazhatóságát vizsgálták elágazó-lineáris polimer keverékek esetében. Az eredményeikből megállapították, hogy a vizsgált polietilén kompozit esetén a fent említett keverési szabályok sikeresen alkalmazhatók.

2001-ben Peter Van Puyvelde és társai [24] a blokk kopolimerek vizsgálatáról írtak. A kutatás során reológiai vizsgálatokat végeztek a határfelületi jelenségek leírására. A keverés előtt különböző kompatibilizáló anyagot adtak a műanyaghoz (fizikai), vagy a határfelületen reakcióval alakították ki azokat (kémiai). Megállapították, hogy a blokk kopolimerek esetén a folyási tulajdonságot nagyban befolyásolta a mikrostruktúra mérettartománya.

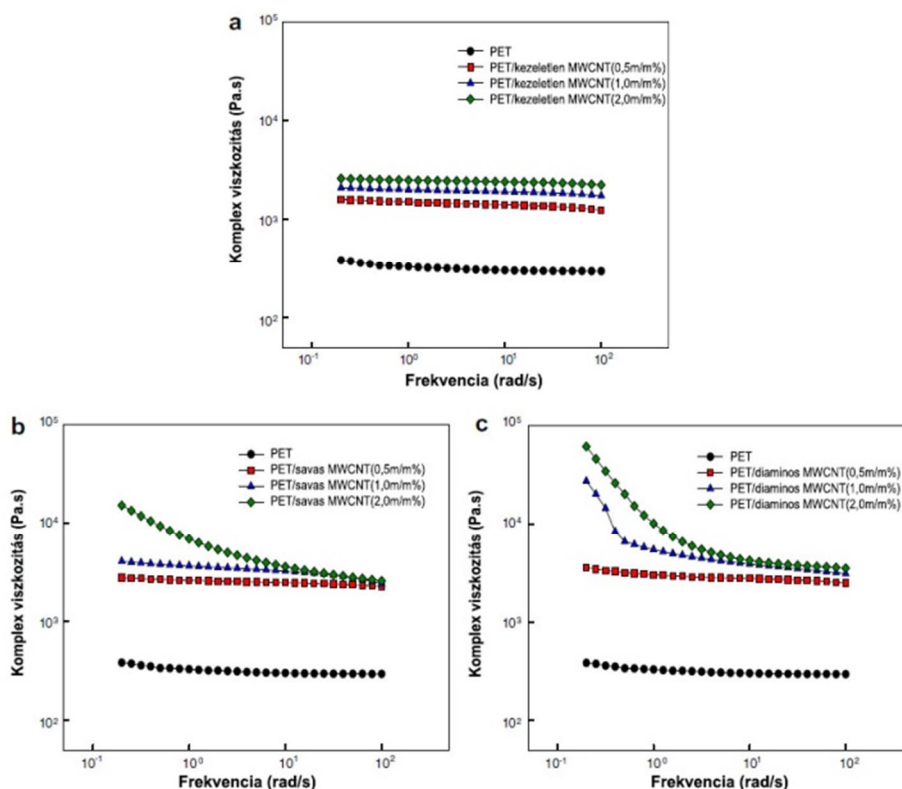
A 8. és 9. ábra szemlélteti a komplex viszkozitás frekvencia függését a különböző MWCNT-k és azok eltérő koncentrációja esetén 265 °C-on. Az eredmények egyértelműen mutatták, hogy a kezeletlen CNT, savas CNT vagy diaminos CNT hozzáadásával a PET komplex viszkozitása nőtt, azonban a viszkozitás növekedésének nagyságrendje meglehetősen eltért. A PET és a 0,5 m/m% CNT-tartalmú kompozitok egyaránt newtoni viselkedést mutattak a vizsgált frekvencia tartományban (8. ábra). A kompozit viszkozitása a funkcionizált CNT-tartalom növelésével eltért a newtoni viselkedéstől, ahogyan a 8. b és c ábrák mutatják. A viszkozitás a kezeletlen, savas és diaminos CNT sorrendben növekedett a 8. ábra szerint mindegyik CNT-koncentráció esetén.



8. ábra CNT /PET kompozitok komplex viszkozitása a CNT-tartalom függvényében

(a: 0,5 m/m% CNT; b: 1,0 m/m% CNT; c: 2,0 m/m% CNT)

A kezeletlen CNT/PET kompozit newtoni tulajdonságokat mutatott függetlenül a CNT koncentrációjától (9. ábra). A savas-CNT nanokompozitok 1% CNT- tartalomig mutattak a kezeletlen CNT/PET kompozitokhoz hasonló viszkozitási jellemzőket. Habár 2m/m% koncentráció esetén a minta nagyobb viszkozitással rendelkezett alacsony frekvenciatartományban, a viszkozitás a frekvenciával a 9. ábra szerint csökkent. A diaminos CNT/PET kompozit esetén ez a viselkedés a koncentráció növekedésével egyre erőteljesebb volt. A kompozitok közül a diaminos CNT/PET kompozitnak volt a legnagyobb a viszkozitása.

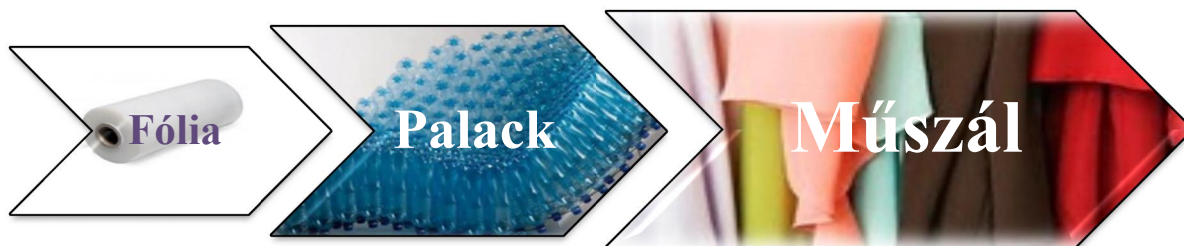


9. ábra Felületkezelés hatása CNT/PET kompozitok reológiai jellemzőire
(a: kezeletlen CNT; b: savas CNT; c: diaminos CNT)

Általában az aggrerátumok kialakulása felelős a viszkozitás növekedéséért. A kompozitok viszkozitása a morfológia alapján a diaminos CNT/PET, savas CNT/PET és kezeletlen CNT/PET sorrendben kellene, hogy növekedjen. Az eredmények azonban ennek ellenkezőjét mutatták. Ezt okozhatta a PET és funkcionális CNT közötti részleges keresztkötések kialakulása. A funkcionális nanocsövek viszkozitásra gyakorolt hatása elsősorban alacsony frekvenciák esetén érvényesült, és az egymáshoz viszonyított különbség elmosódott a frekvencia növelésével [22].

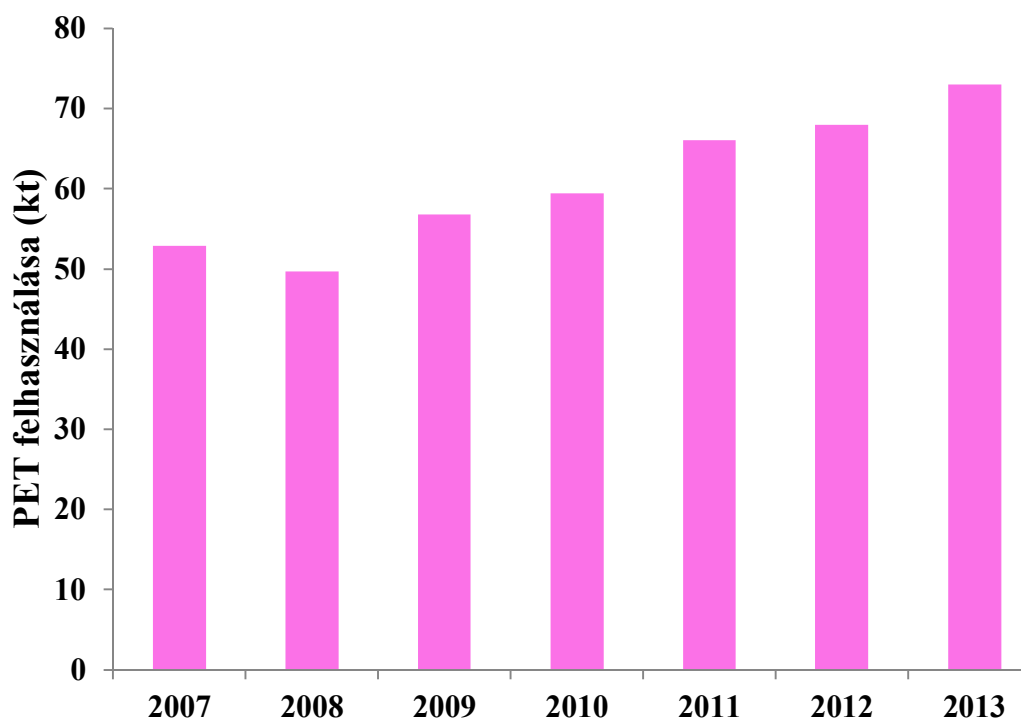
1.4 PET felhasználás

A PET a textilipar fontos alapanyaga, műszálként használják, de az élelmiszeriparban is elterjedt csomagolóanyag (10. ábra). Legnagyobb felhasználási területe a palack, viszont az elektronikai iparban és a járműiparban is alkalmazzák alkatrészek készítéséhez [28].



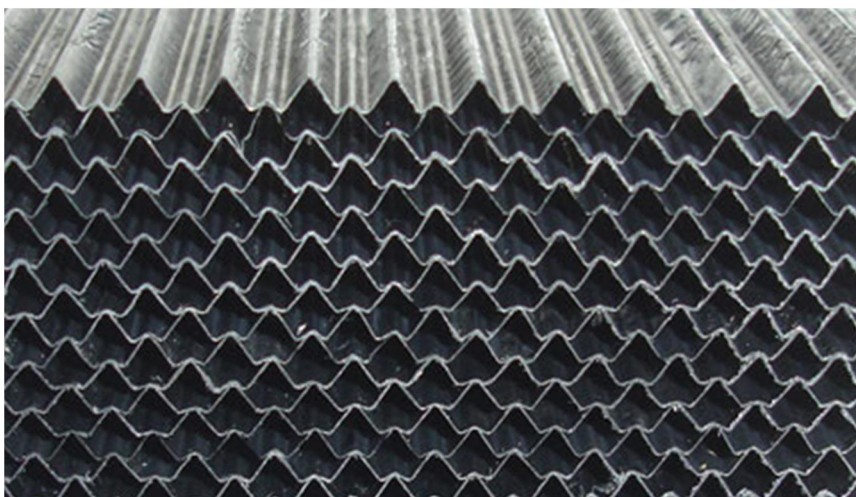
10. ábra PET főbb felhasználási területei

Az elřállított mőanyagok 7%-át a PET teszi ki évente. A 11. ábrán láthatjuk, hogy a PET éves felhasználása folyamatosan nő. Ez annak köszönhető, hogy a már csomagolóiparban is egyre fontosabb helyet tölt be, mivel közkedvelten alkalmazzák palackok formájában [40].



11. ábra PET éves felhasználása [29]

Jelenleg a szén nanocsövet tartalmazó különböző polimer kompozitok (12. ábra) felhasználási köre a speciális tulajdonságokkal rendelkező termékek, illetve a különleges igénybevételeknek kitett polimerekre terjed ki, mert a szén nanocső elřállítása még ma is költséges.



12. ábra CNT tartalmazó repülő szerkezeti elem

Elsőként az űrkutatási területeken kezdték alkalmazni, amelynek egyszerűen gazdasági oka volt. 2000-ben ugyanis, amikor az arany egy grammja 10 dollár volt, a CNT egy grammja 1500 dollárba került. Mára jelentősen csökkentek ugyan a CNT-elállítás költségei, így kg-onként 100 Euro meg a szállítási díj, de ez azt jelenti, hogy a nagy teljesítményű műanyagokon kívül a kevésbé elterjedt, műszaki műanyagokhoz kezdték társítani a szén nanocsövet [40].

1.5 PET újrahasznosítás

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 [10, 33, 41, 36].

Műanyag hulladékok két fő forrásból keletkezhetnek: az ipari felhasználókból és a lakosság/fogyasztóktól. Kezdetben a problémát a vállalatoknál keletkező ipari hulladékok jelentették. Ezek újrahasznosításánál az elsődleges szempontok a különböző környezetvédelmi rendeletek és direktívák, a gazdasági szempontok csak másodlagos szerepet játszanak. A műanyag hulladékok legnagyobb forrása a fogyasztói hulladék, amelynek mintegy 7%-át műanyag hulladékok a lakossági hulladéknak teszik ki. Kétféle hulladék keletkezhet ezen belül: a lakossági és a mezőgazdasági műanyag hulladék [30].

Többnyire csak homogén műanyag hasznosítható újra termékké, a folyamat következtében a műanyag fizikai és kémiai tulajdonságai változhatnak. Ezért az újrahasznosított műanyag nem lehet alkalmas a kereskedelmi műanyagok helyettesítésére számos alkalmazásban, különösen az élelmiszeripari termékeknél. Azonban a hulladék jó szeparációjával tiszta, homogén műanyagot kaphatunk, amelyet széles körben lehet alkalmazni olyan termékek előállítására,

amelyekhez korábban kereskedelmi műanyagot használtak, vagy különböző termékek elállításánál a kereskedelmi műanyagokhoz be lehet keverni egy meghatározott arányban. Például a BMW legújabb autójában különböző hulladék műanyagokból származó alapanyagot alkalmazott, így újrahasznosított PET palack alapanyaga is megtalálható benne.

A jelenlegi újrahasznosítási technológiák több esetben vegyes műanyagokból dolgoznak. A vegyes műanyag újrahasznosítás nem csökkenti azonban a kereskedelmi műanyagok iránti keresletet, emiatt ezek a termékek nem versenyeznek a kereskedelmi műanyagból készült termékekkel. A vegyes műanyagoknál a különböző adalékanyagok befolyásolják az újrahasznosítás lehetőségeit, például az adalékok nehezíthetik a regranulátum elállítását [30]. Számos elnye lehet ugyanakkor az újrahasznosított műanyagnak. Gazdasági szempontból költségeket csökkenthet a használata, ráadásul az újrahasznosított anyag feldolgozásakor kevesebb energia szükséges, mint az eredeti műanyagnál [30].

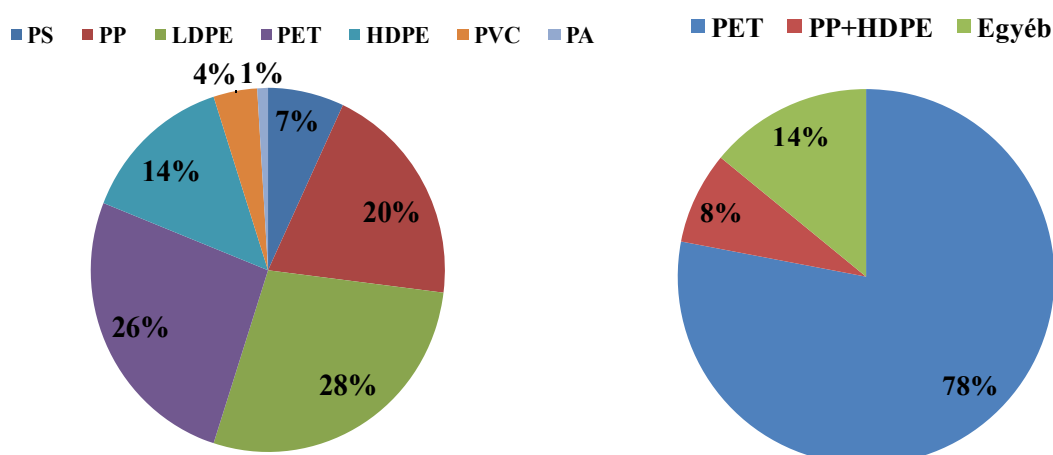
Az első PET palack az 1970-es években került fogyasztói kézbe, és egyből nagy népszerűségnek örvendett, mivel praktikus volt, nem tört össze, ha leejtették és könnyen hordozható volt az üvegekhez viszonyított kis tömege miatt. A műanyag palackokkal egy időben megjelentek más műanyag flakonok is, amelyekben tisztítószerket és mosószereket lehetett tárolni. Az újrahasznosításnak kellett viszont egy kis időre felzárkózáshoz, de ahogyan nőtt a legyártott PET palackok mennyisége, úgy nőtt az igény az újrahasznosításra is [34, 45]. Az 1970-es években a felhasznált 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 palackfúvásra 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 [35, 36].

Mivel a PET-et nagy mennyiségben használjuk fel a hétköznapi életben, jelentős mennyiségű hulladék is keletkezik. A Wellman volt az első cég, amely PET palack újrahasznosítással kezdett foglalkozni. Már 1979-ben elkezdtek az átlátszó palackok újrahasznosítását és még mindig a legnagyobb PET újrahasznosító cégnek számít az Egyesült Államokban [8].

Mivel a PET kiváló mechanikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkezik, pl. vegyszerekkel, sugárzásokkal szembeni ellenállása kiemelkedő, így komoly környezeti problémák okozója is lehet. Természetes úton történő lebontása ugyanis hosszú ideig tart, illetve ahhoz, hogy a bontóenzimek számára hozzáférhető legyen, drága előkészítő eljárásoknak kell alávetni [38, 41]. 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 történő 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 (13. ábra) [33]. A felhasznált műanyag típusok 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 lakosságtól szelektíven begyűjtött műanyag hulladékok fajtánkénti megoszlását mutatja a 14. ábra [33].



13. ábra Műanyag csomagolás kibocsátás és saját célú felhasználás Magyarországon (2012) [33]

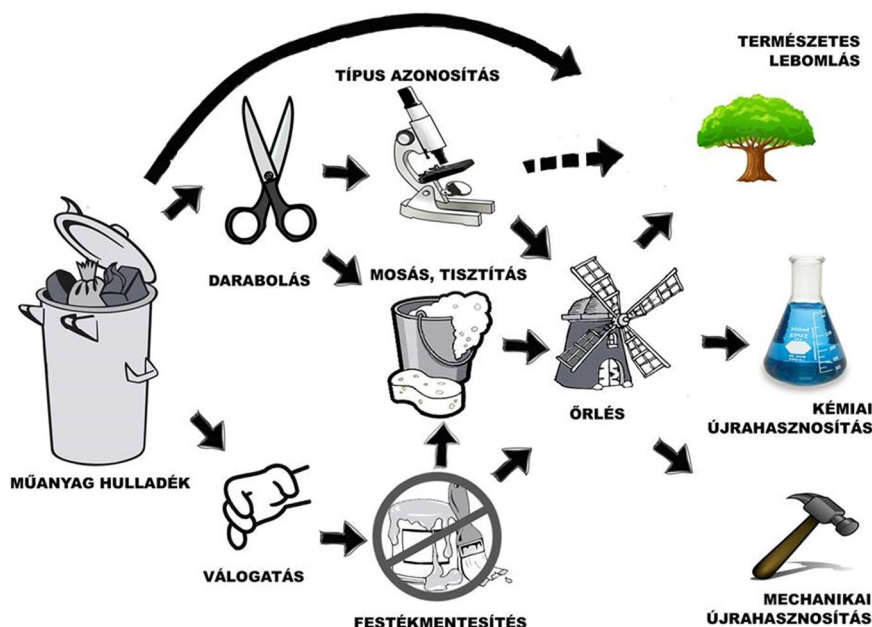
14. ábra Lakosság szelektív – hulladékgyűjtés típusonkénti megoszlás 2012-ben [33]

A legnagyobb mennyiségben a PET palackot gyűjtötte a lakosság, azonban az összesen begyűjtött mennyiség nem érte el a 17 ezer tonnát. Ez a csomagolási célú műanyag kibocsátásnak mindössze 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 [33]. Ez azonban a lehetőségekhez képest mégis nagyon alacsony. Különösen akkor, ha figyelembe vesszük, 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 font, azaz mintegy 1,3 millió tonna műanyag palackot hasznosítottak újra [34, 37].

Mivel a PET palackok alapvetően rövid élettartammal jellemezhetők, hiszen a kiürülést követően legnagyobb részük a hulladékgyűjtésbe kerül, csak kismértékben károsodnak és kiváló másodalapanyag készíthető belőlük. A lakossági hulladékból szelektíven visszagyűjtött

palackok általában fajtatiszta hulladékot képeznek, de felületük a bennük tárolt folyadékokkal többnyire szennyezett.

A szelektíven begyűjtött PET palackok jellemzően a 15. ábra szerinti lépéseken mennek keresztül másodnyersanyagként történő felhasználásuk vagy ártalmatlanításuk során, akárcsak a többi műanyag hulladék.



15. ábra Hulladék műanyagok újrahasznosítása

Európában a legtöbb szénsavas üdítő és ásványvizes palack alapanyaga PET vagy PVC. Ez utóbbi elsősorban Franciaországban jellemző. Ezek a polimerek a leggyakrabban előforduló újrahasznosított anyagok, azonban a PET és a PVC gyakran kölcsönösen szennyezik egymást. Ráadásul nem lehet őket szétválasztani hagyományos eljárással, pl. flotációs mosással akár vizes közegben, akár levegőben, mert a sűrűségük közel azonos, ezért kifinomultabb módszereket kell alkalmazni. A PET és PVC feldolgozási hőmérséklete jelentősen különbözik a PVC nem olyan stabil, mint a PET. A PET-nél jellemező feldolgozási hőmérsékleteken a PVC könnyen dehidroklórozáson mehet át, így hidrogén-klorid keletkezik. Mivel sok vásárló észrevétlenül a PET-tel együtt gyűjti a PVC-s palackokat is, így ez a anyag szennyezés elkerülhetetlen. Mindössze 10 ppm PVC jelentős elszínezést okozhat PET polimerben a szárítási fázis során, és extrúzió során pedig a szennyezés miatt fekete pöttyök is előfordulhatnak.

Másik anyag szennyezési forrás lehet a nagy sűrűségű polietilén (HDPE), mivel a palackoknak a kupakja a legtöbb esetben HDPE-ből készül. A fogyasztók nem mindig különítik el HDPE kupakokat és a PET palackokat, így nagy lehet a valószínűsége, hogy az

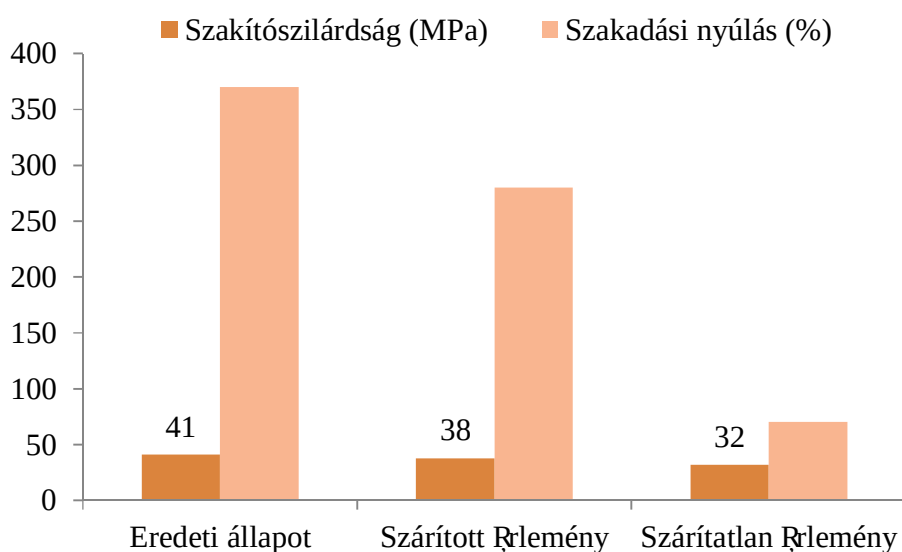
újrahasznosító üzembe keverve érkeznek. Ez a két polimer összeférhetetlen az olvadék fázisban, és megszilárduláskor külön fázisban maradnak. A HDPE felületek vizuálisan észrevehetőek, és ezek okozzák a húzószilárdság romlást PET/HDPE blendben [40]. Erre megoldás lehet a különböző kompatibilizáló adalékok alkalmazása.

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 [39].

1. táblázat Az ömledék újrafeldolgozáshoz felhasználható PET tulajdonságai

Tulajdonság	Érték	Tulajdonság	Érték
Belső viszkozitás, [d]	>0,7dl/g	Fém tartalom	<3 ppm
Olvadáspont, T	>240 °C	PVC-tartalom	<50 ppm
Nedvességtartalom	<0,02 %	Poliolefin-tartalom	<10 ppm
Szemcseméret	0,4 mm < D < 8 mm	Sárgulási index	<20
Színezéktartalom	<10 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 (16. ábra) [38].



16. ábra PET palackanyag szakítószilárdsága és szakadási nyúlása [38]

Az EU-ban a környezetvédelmi irányelvek fokozatos szigorodása várható az elkövetkező években. Ezért folyamatosan csak az olyan termékek kerülnek elterítésbe, amelyeknek egyre nagyobb részét lehet újra hasznosítani újabb értékes termék formájában és azért is, hogy a környezetre gyakorolt káros hatást minimalizáljuk. Ez nem csak az elvárások miatt fontos megközelítés, hanem társadalmi igény is a jövő nemzedékeinek érdekében. A fontosabb hulladékokat egymástól szeparálva kell gyűjtenünk, ilyen csoportok a gumiabroncsok, hulladék olajok, gépjárművek és csomagoló anyagok.

Mivel az EU irányelvek szigorodnak, ezek a környezetvédelmi elvárások Magyarországra is vonatkoznak. A harmadik Nemzeti Környezetvédelmi Program tartalmazza a hulladékgazdálkodás céljait hazánkban. A 2014-es évre a legfontosabb szabályozás az, hogy a hulladék mennyisége nem érheti el a 20 millió tonnát, ezen felül és ráadásul a hulladék mennyiségét 20%-kal csökkenteni kell. A csökkentés mellett még fontos tényező, hogy hulladékunk 40%-át legalább újra lehessen hasznosítani és ebből 10% energetikai célokat szolgáljon. A hulladék fennmaradó részét, melyet az ország nem tud újrahasznosítani, azt az ország határain belül kell megsemmisíteni, nem lehet megoldás a más, kevésbé szigorú környezetvédelmi törvényeket alkalmazó országokba történő elszállítás [34].

2. Célkitűzés

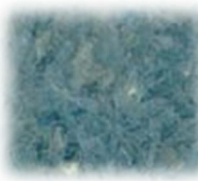
A műanyag hulladékok anyagában történő újrahasznosításának növekvő jelentősége miatt, kísérleti munkám során különböző minőségű alapanyagok hatását vizsgáltam szén nanocsövet tartalmazó hulladék PET kompozit tulajdonságaira. Először különböző színű és emiatt különböző viszkozitású PET alapanyagok hatását tanulmányoztam a kompozitok előállításánál, majd a kompozitok mechanikai és reológiai jellemzőin keresztül. A különböző típusú nanocső alkalmazásának hatását is különböző színű hulladék PET esetén vizsgáltam ugyancsak a húzó és reológiai jellemzőkön keresztül.

3. Kísérleti rész

3.1 Felhasznált alapanyagok

A kompozitok mátrixanyagaként különböző hulladék PET palackból származó darálékot alkalmaztam, amelyeknek főbb jellemzőit a 2. táblázatban foglaltam össze. A hulladék PET darálék tanszéki szelektív palackgyűjtésből származó kék és fehér alapanyag volt, a kompozitokhoz használt vegyes színű darálék esetében a két előbbi daráléknak keverékét is felhasználtam. Ez lehetővé tette, hogy a hulladék PET minőségének hatását tanulmányozzam.

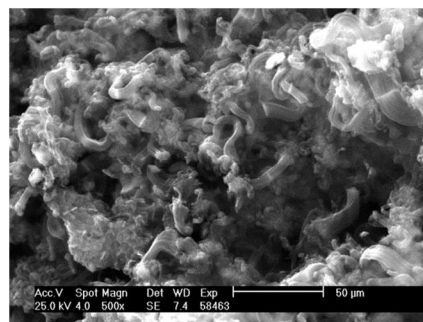
2. táblázat A kompozitokban alkalmazott PET hulladék jellemzői

	Vegyes darálék	Fehér darálék	Kék darálék
MFI, g/10 perc (255°C, 2,16kg)	13,0 ± 1,0	19,0 ± 1,8	21,7 ± 1,5
			

Erősítő töltőanyagként a Pannon Egyetem, Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszékén előállított többfalú szén nanocsövet alkalmaztam (17. ábra), amelynek tulajdonságai a 3. táblázatban találhatók.

3. táblázat Kezeletlen CNT-k tulajdonságai

szén nanocsőtartalom, m/m%	90
talkum, m/m%	10
átmérő, nm	40-50
szálhossz, μm	1-20
BET felület, m^2/g	
CNT-1	200,3
CNT-2	206,5

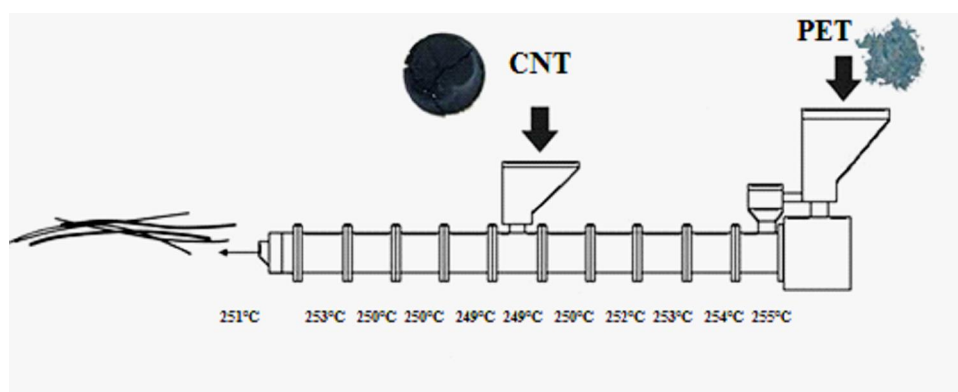


17. ábra Kezeletlen CNT-ről készített SEM felvétel

3.2 Kompozitok előállítása

A CNT/PET kompozitokat LTE 20-44 típusú (LabTech Engineering Ltd.) laboratóriumi ikercsigás extruderben állítottam elő (18. ábra).

A szén nanocsövet minden esetben a 6-os zónához kapcsolódó oldaladagolón adagoltam az ömledék állapotban lévő polimerhez, hogy csökkentsem a szén nanocső aprózódását. A feldolgozás során ugyanis jelentős mértékben aprózódhat a szén nanocső, ha az extruder teljes hosszán végig kell haladnia. Az oldaladagoló fordulatszámát a főcsiga fordulatszámához viszonyítva változtattam a feldolgozás során, azaz 0,6; 0,8 és 1,0 adagolási aránnyal dolgoztam. Ezzel mindegyik alapanyag esetén azonos feldolgozási körülményeket biztosítottam. Az adagolási arány változtatásával pedig a szén nanocső koncentrációját tudtam befolyásolni a kompozitban (4. Melléklet).



18. ábra CNT/PET kompozitok előállítása ikercsigás extruderben

3.3 Vizsgálati módszerek

Az előállított minták tulajdonságait különböző mérési módszerekkel határoztam meg.

Húzó jellemzők meghatározása

Az extrudált szálak (19. 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 tizenöt párhuzamos minta átlagértékéből származnak.



19. ábra A mechanikai vizsgálatokhoz alkalmazott extrudált szálak

Reológiai vizsgálatok

Az alapanyagok és kompozitok (20. ábra) reológiai vizsgálatát CEAST Smart RHEO 2000 típusú, egyoszlopos kapilláris reométerrel végeztem 275°C-on (3. Melléklet), a 4. táblázatban megadott nyírási sebesség-tartományban. A mérés megkezdése előtt az adott hőfokon 360 másodperc előtűtést alkalmaztam a mérési hőmérsékleten. A mintákat vizsgálat előtt szárítottam.



Kék hulladék PET granulátum



CNT/hulladék PET granulátum

20. ábra A kompozit granulátumok

4. táblázat A reológiai vizsgálatok paraméterei

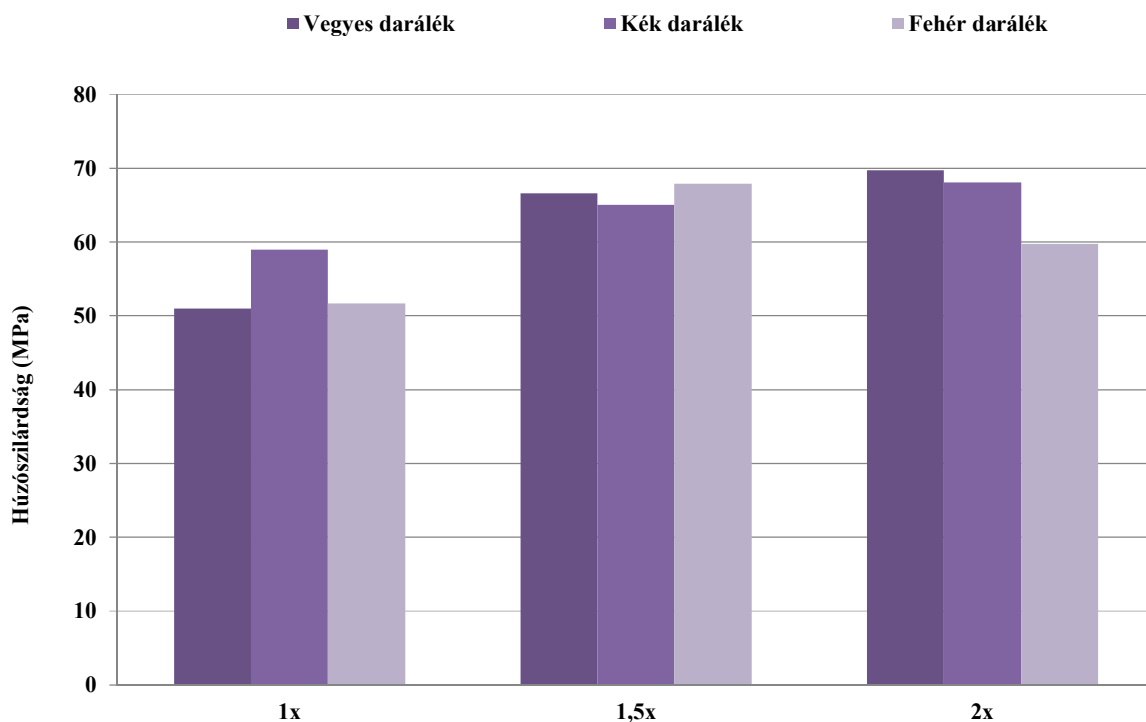
Mérési pont	Nyírási sebesség	Mérési pont	Nyírási sebesség	Mérési pont	Nyírási sebesség
	1/s		1/s		1/s
1	64000	8	1500	15	20
2	50000	9	1000	16	15
3	20000	10	500	17	10
4	10000	11	200	18	5
5	5000	12	100	19	2
6	3000	13	50		
7	2000	14	40		

4. Eredmények és értékelés

4.1 A feldolgozási paraméterek hatása különböző PET alapanyag esetén

A kísérleteim során háromféle PET alapanyaggal dolgoztam, amelyek a tanszéki szelektív gyártásból származtak. A vizsgálatok során összehasonlítottam az alapanyagból előállított minták mechanikai és reológiai jellemzőit. A különböző alapanyagok feldolgozása során azonos hőmérséklet profilt és három különböző csiga fordulatot alkalmaztam.

A 21. ábrán látható, hogy különböző alapanyagok esetén azonos csiga fordulatszám mellett több esetben eltérő húzószilárdság értékeket kaptam, amely egyrészt a hulladék alapanyagok eltérő adalékolásának (színezék és egyéb adalékok) köszönhető, másrészt pedig a minták kristályossági foka is eltérhetett.



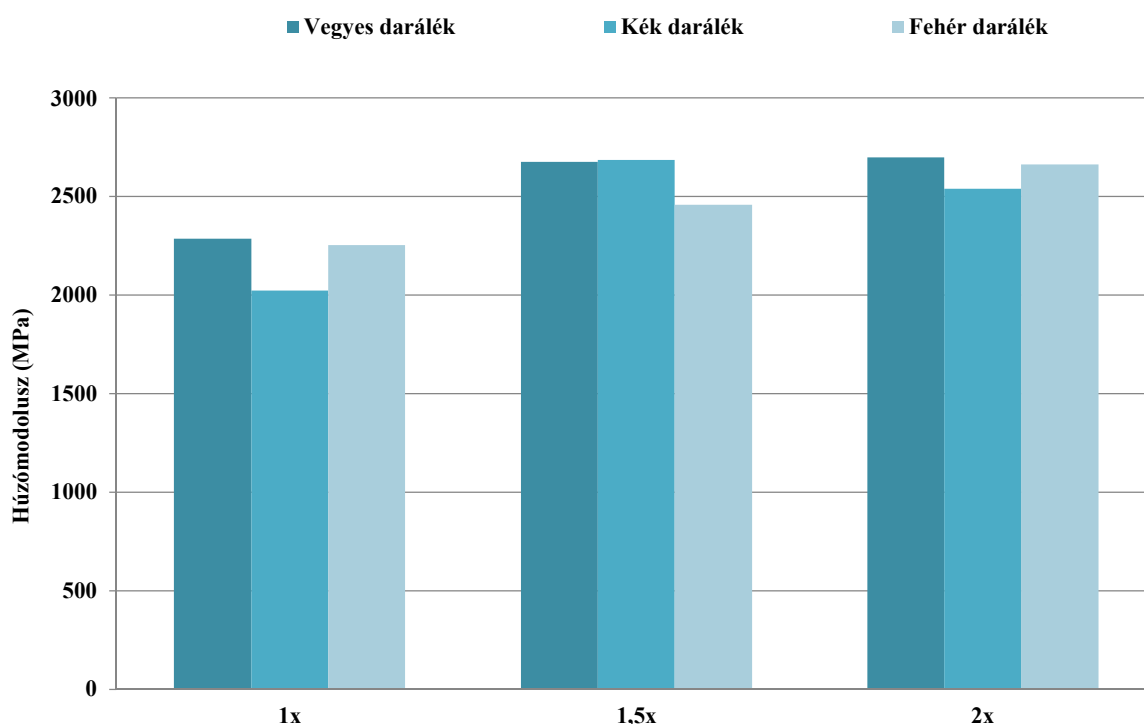
21. ábra Az alapanyag húzószilárdsága különböző csigafordulatszámánál

A feldolgozás során alkalmazott fűrésze fordulatszám növelésével alapvetően növekedett a PET minták húzószilárdsága mindegyik típusú hulladék darálék esetén. Kismértékű eltérés a fehérszínű darálék esetén adódott. A növekvő tendencia a szakirodalmi adatok alapján az eltérő kristályossági jellemzők hatásának tulajdonítható valószínűleg, amelyeknek alátámasztására DSC-mérések vannak folyamatban.

Az 1x-szeres csigafordulatszám esetén a legnagyobb húzószilárdsági érték a kék darálékhoz tartozott. A vegyes és kék darálék értékei közötti eltérés 14%, amíg a fehér és vegyes alapanyag közötti húzószilárdság érték közötti eltérés 2% volt.

A 1,5x-szeres csigafordulatszám esetén az értékek közel azonosak voltak (65 -67MPa) mindegyik darálékból készült minta esetén. A legmagasabb fordulatszám esetén ez a különbség újra megnőtt az alapanyagok között. A legnagyobb eltérést a fehér daráléknál tapasztaltam a 1,5x-szeres fordulatszámhoz képest, amely 13%-os csökkenést jelentett. Ez arra enged következtetni, hogy a nagyobb nyírási igénybevételnek a fehér darálék kevésbé tudott ellenállni, sem a kék, sem a kék/fehér (azaz vegyes) darálékok esetében nem tapasztaltam csökkenést, vagyis a kék darálék nem érzékeny a nyírási igénybevétel változására a vizsgált tartományban, így valószínűleg ellensúlyozni tudta a fehér darálék hatását a vegyes darálékban.

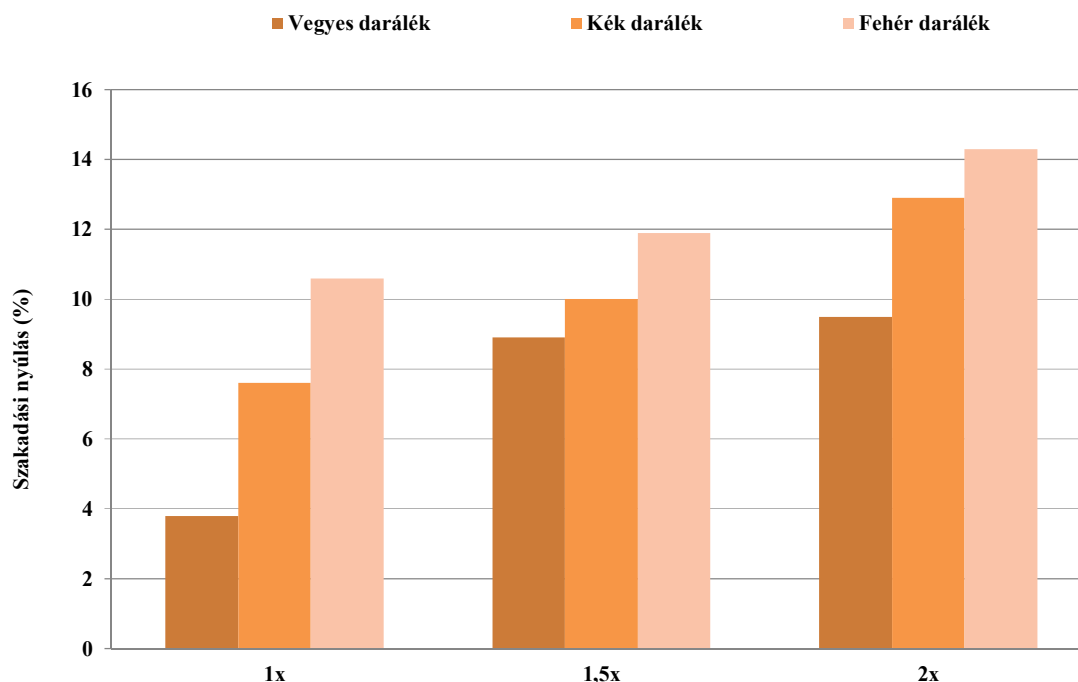
A kék alapanyag húzószilárdsága a vegyes és fehér alapanyaghoz képest 12%-kal kevesebb volt (22. ábra). A 1,5x-szeres fordulatszámnál a vegyes és a kék darálékból készített minta modulusza megegyezett (2680MPa), a fehér darálék értéke ehhez képest viszont 8%-kal alacsonyabb volt. A legmagasabb fordulatszám esetén a vegyes és fehér darálék modulusza hasonló volt (~2670MPa), kék darálék esetén ehhez képest 5%-kal kisebb érték tapasztalható.



22. ábra Az alapanyag húzómodulusza különböző csigafordulatszámnál

Összeségében a moduluszt tekintve a különböző minőségű darálék esetén növekedés tapasztalható a csigafordulatszám növelésével. Az egyszeres és kétszeres fordulatszámon készült minták között 15-20 %-os növekedés tapasztalható. Az eredmények alapján az is elmondható, hogy a hulladék PET minták modulusza elérte a kereskedelmi forgalomba kapható PET-re jellemző tartományt.

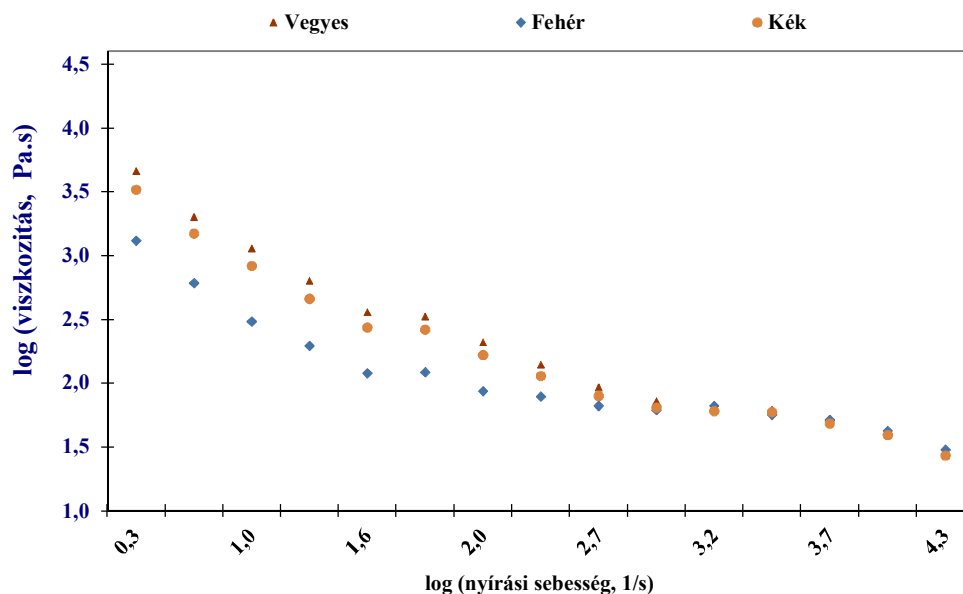
A szakadási nyúlások értéke (23. ábra) meglehetősen kicsinek adódott a szakirodalmi adatokhoz képest mindegyik darálék esetén, de mindhárom minta esetében növekedés tapasztalható a csigasebesség növelésével. Legnagyobb mértékű növekedés a vegyes darálék esetében volt mérhető csigafordulat másfélszeres értékre növelésével.



23. ábra Az alapanyag szakadási nyúlása különböző csiga fordulatszámmal

A kék darálék esetében, ha a legkisebb csigasebességet másfélszeresére növeltem, mintegy 24%-os növekedést tapasztaltam. Ugyanekkora mértékű volt a növekedés a 1,5x-szeres és a 2x-szeres sebességgel előállított minták szakadási nyúlása között is. A fehér alapanyag esetében hasonló mértékű, ~13-15%-os növekedést tapasztaltam a csiga fordulat növelésével. A legnagyobb szakadási nyúlás értékek mindhárom fordulatszám esetén a fehér alapanyagból előállított mintákhoz tartoztak. A húzószilárdság változása alapján ugyan az látszott, hogy a fehér darálék a nagyobb nyírási igénybevételnek kevésbé áll ellen, a szívóssága azonban jobbnak bizonyult.

A 24. ábrán látható a 1,5x-szeres csigasebességen készített minták viszkozitási görbéje. A kis nyírási sebesség-tartományban (1-500 1/s) a különböző PET daralékok viszkozitása között jelentősen különbséget mértem, ez azonban a nyírási sebesség növelésével csökkent és a fröccsöntésre jellemző nagy nyírási sebesség-tartományban eltűnt. Feldolgozás szempontjából ez az jelenti, hogy a mintáknál az extrudálás esetében a feldolgozási hőmérséklet kismértékű módosítására szükség lehet, azonban a fröccsöntés során a minták ugyanolyan paraméterekkel feldolgozhatók. A többi fordulatszámmal is elmondható ugyanez a tendencia, hogy a fröccsöntési tartományban az eltérő alapanyagokból előállított minták viszkozitása közötti különbség megszűnt és azonos paraméterekkel dolgozhatók fel az eltérő színű hulladék alapanyagok (3. Melléklet).



24. ábra A különböző PET alapanyagok viszkozitási görbéje 1,5x-szeres fordulatszám

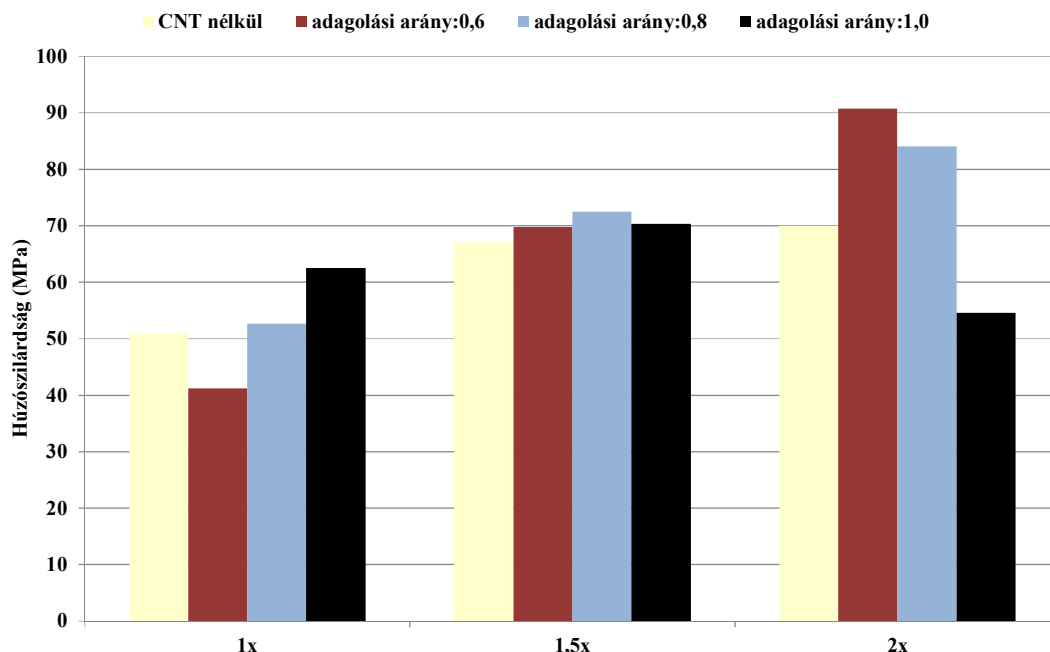
A kis nyírási sebesség tartományban az jellemző, hogy a kisebb fordulatszám elállított minták esetében kisebb különbség mérhető a viszkozitások között, a extrúziós feldolgozás során alkalmazott fordulatszám növelésével viszont nőtt a viszkozitások közötti különbség. Ennek oka az eltérő kristályossági jellemzőkben kereshető, amelyekhez DSC-mérések szükségesek a későbbiekben.

4.2 Szén nanocső adagolásának hatása

A kísérleti munkám során a kezeletlen CNT, ezen belül az adagolási arány hatását vizsgáltam a különböző darálékokban. A PET szelektív gyűjtése során arra nincs lehetőség, hogy különböző színű palackokat elkülönítsük egymástól, ezért az újrahasznosítás is a különböző színű palackok keverékéből megoldott és gazdaságosan megoldható. Ezt figyelembe véve nemcsak a legnagyobb mennyiségben előforduló kék, illetve fehér, hanem a vegyes darálék (kék/fehér) alkalmazása esetén is vizsgáltam a CNT bedolgozás hatását.

Mivel a tendenciák a tisztán kék és tisztán fehér PET darálékból kiindulva megegyeztek a vegyes darálék jellemzőivel, ezért részletesen csak az utóbbi esetben értékelem az eredményeket, a többi a húzószilárdság kivételével a mellékletben foglaltam össze (5-6. Melléklet). A vegyes darálék alkalmazása során elmondható, hogy a 0,6-os és 0,8-as adagolási arány mellett a fordulatszámmal nőttek a húzószilárdság értékek. A 25. ábrán látható, hogy a nanocsövet nem tartalmazó minta esetében a 2x-szeres fordulatszámnál a legkisebbhez képest 29 %-os növekedés tapasztalható. A 0,6-os adagolási arány alkalmazásakor a húzószilárdság értéke több mint a 40MPa-ról 90 MPa-ra nőtt a legmagasabb

csigafordulatszám esetén a legalacsonyabb fordulatszámhoz képest. A CNT-tartalomban viszont számottevő eltérés a két minta között nem volt. Így a hatás oka valószínűleg az eltérő kristályossági jellemzőkben keresendő, amelyet DSC-mérésekkel tudunk a későbbiekben ellenőrizni.



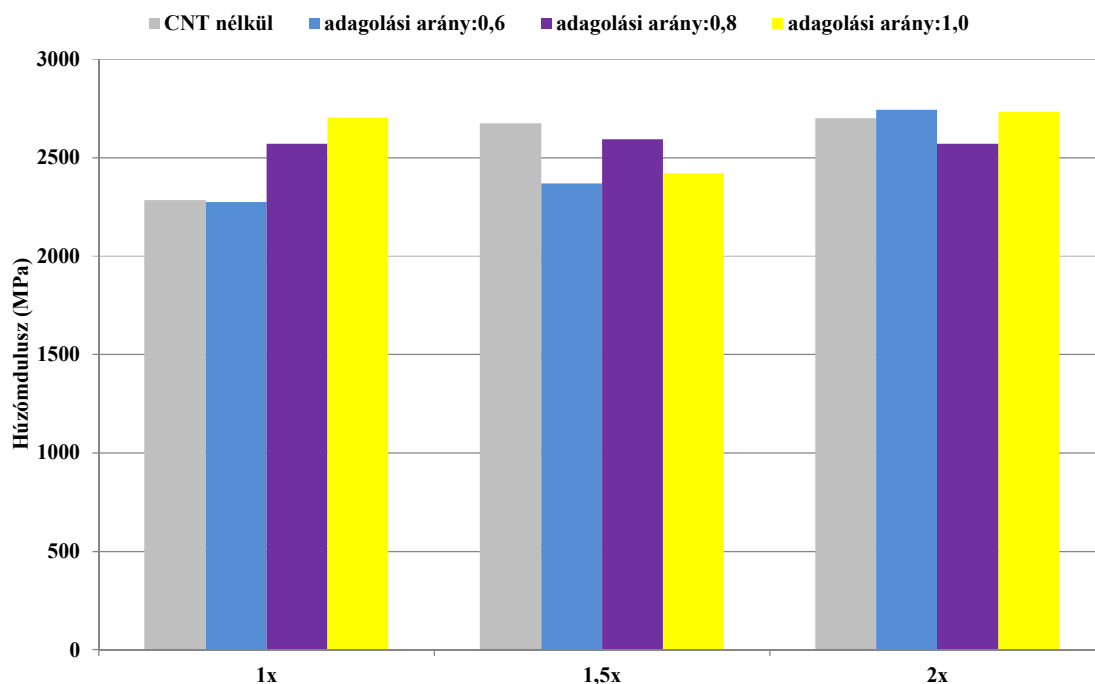
25. ábra A CNT adagolásának hatása a húzószilárdságra vegyes darálék esetén

A középső adagolási arány (0,8) esetén is növekedés jellemző, a legnagyobb és legkisebb extruder fordulatszám összehasonlításakor 39%-os növekedés tapasztalható annak ellenére, hogy kisebb a CNT- koncentráció a második esetben. A legmagasabb adagolási arány esetén ugyanezt a két főcsiga fordulatszámot tekintve 14%-os csökkenés tapasztalható a húzószilárdságban közel azonos CNT-koncentrációk mellett (4. Melléklet). Ennek hátterében az lehet, hogy nagyobb feldolgozási fordulatszámok esetén a tartózkodási idő csökkenése miatt a CNT homogenizálása kevésbé sikeres.

A feldolgozás során alkalmazott csigafordulatok szempontjából értékelve az eredményeket, az látszik, hogy az egyszeres csigasebesség esetén CNT adagolásával kezdetben csökkent a húzószilárdság, azonban az 1-es adagolási aránynál már az alapanyag húzószilárdság értékét is meghaladta. A másfélszeres fordulatszám esetén a húzószilárdság számottevően nem változott a szén nanocső adagolásával. A kétszeres fordulatszám esetében a legkisebb szén nanocső adagolási arány esetén 30%-os növekedést tapasztaltam a tiszta alapanyaghoz képest. Azonban az adagolási arány, és így a szén nanocső tartalom növelésével a húzószilárdság csökkent. A legmagasabb CNT-tartalom a legnagyobb adagolási arány mellett adódott, az

alapanyaghoz képest mégis 26%-os csökkenés tapasztalható. Ez valószínűleg a CNT-agglomerációnak köszönhető.

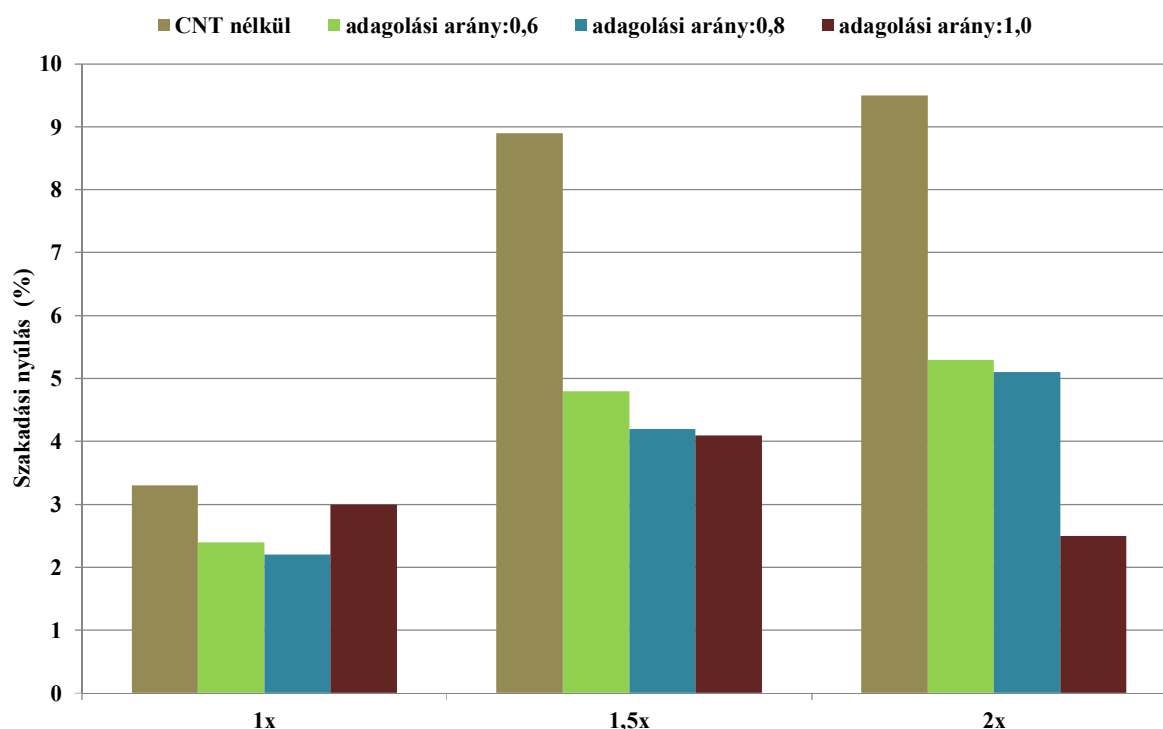
A húzómodulusz szempontjából (26. ábra) elsősorban a feldolgozás során alkalmazott csiga fordulatszám játszott szerepet. A tiszta PET alapanyag esetén a fordulatszám másfélszeresre növelése az egyszeres értékről a modulusz növekedését eredményezte, de a további fordulatszám növelés már nem okozott változást.



26. ábra A CNT adagolásának hatása a húzómoduluszra vegyes darálék esetén

A CNT-hatására az ugyanazon fordulatszámon elállított az alapanyaghoz képest alapvetően nem tapasztalható változás, kivétel a legkisebb (1x) fordulatszám esetén, ahol az adagolási arány növelése kb. 20%-os modulusz növekedést eredményezett. A 0,6 adagolási aránynál az egyszeres és kétszeres fordulatszám között 12%-os növekedés tapasztalható. A másik két adagolási arány alkalmazásakor a különböző fordulatszámon elállított minták modulusza között lényeges eltérés nem tapasztalható.

A szakadási nyúlás esetében is igaz a húzószilárdság esetén tapasztalható tendencia (27. ábra). A tiszta alapanyagnál kétszeres fordulatszámon elállított mintáknál az egyszereshez képest 200%-os növekedés tapasztalható.



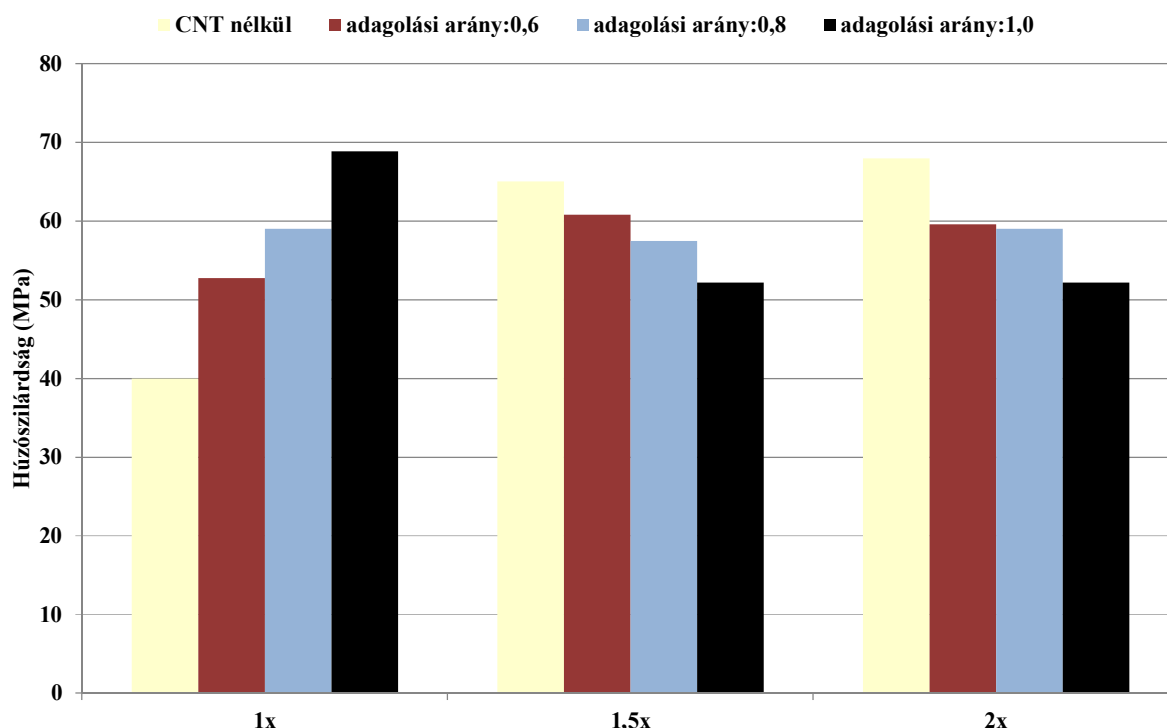
27. ábra A CNT adagolásának hatása a szakadási nyúlása vegyes darálék esetén

A szén nanocső bekeverésének hatására a szakadási nyúlás a feldolgozás során alkalmazott fordulatszámától függetlenül csökkent. A legkisebb extruder fordulatszám esetén átlagosan 30%-os a csökkenés. A legnagyobb adagolási arány esetében ugyan kismértékű növekedés tapasztalható, de ez azt jelentette, hogy sikerült megközelíteni a tiszta alapanyagra jellemző értéket.

A közepes fordulatszám esetében az adagolási arány, és így a CNT-koncentráció növelésének nem volt jelentős hatása a szakadási nyúlásra. A legnagyobb fordulatszám esetében kisebb adagolási arányok esetén azonos szakadási nyúlás jellemző, ez összhangban van az azonos CNT-koncentrációval (4. Melléklet). A legnagyobb (1,0-es) adagolási arány esetén jelentősen, 17%-kal csökkent a szakadási nyúlás. Ezt okozhatta a nagyobb CNT-tartalom miatt bekövetkező kevésbé eredményes homogenizálás.

A fehér és kék alapanyag esetén is külön-külön vizsgáltam a mechanikai tulajdonságokat. A húzómodulusz és szakadási nyúlás esetén is elmondható, hogy a tendencia hasonlóan alakult, mint a vegyes darálék esetén (5-6. Melléklet), a húzószilárdság alakulásában azonban eltérés is tapasztalható (4. Melléklet).

Kék darálékból készített kompozitok esetén az egyszeres fordulatszám alapján elmondható, hogy az adagolási arány növelésével nőtt a húzószilárdság értéke (28. ábra). Ez a változás indokolt, hiszen a CNT tartalom növekedett a mintákban.

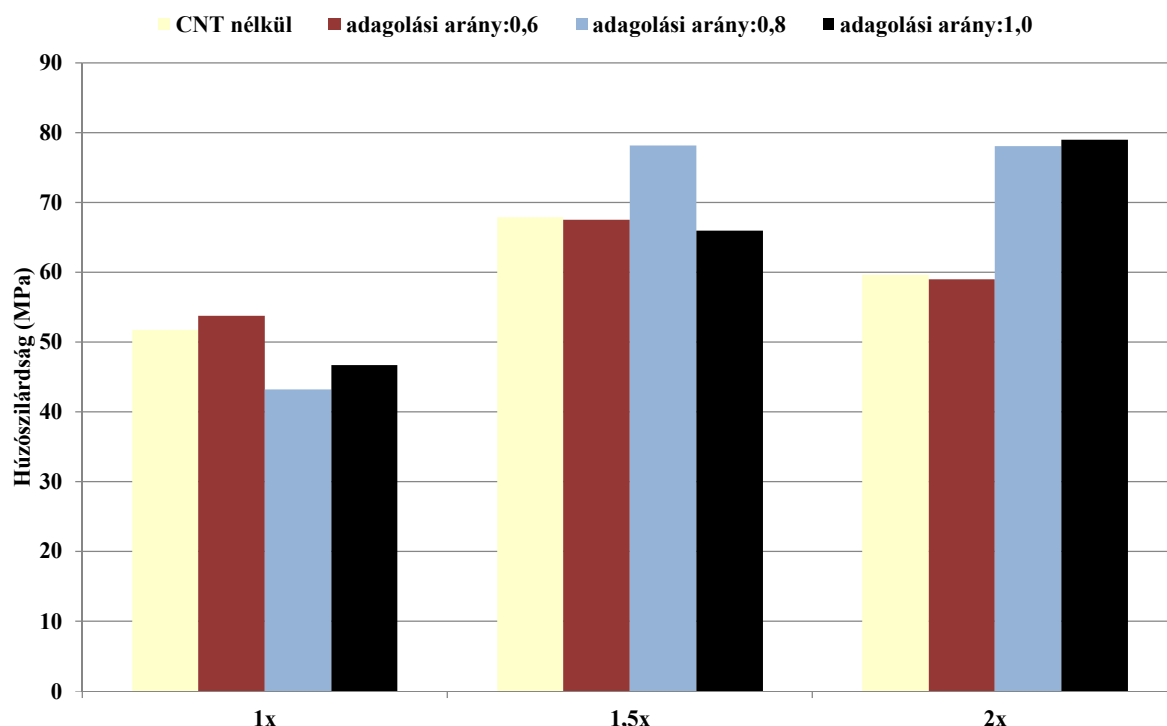


28. ábra A CNT adagolásának hatása a húzószilárdságra kék darálék esetén

Azonban a csigafordulatszám növelésével az adagolási arány növelésének hatására csökkent, illetve nem változott a húzószilárdság értéke, mindkét esetben, ami azzal magyarázható, hogy a nanocsövek a feldolgozás során agglomerizálódtak. Megállapítható, hogy a fordulatszám növelésével a húzószilárdság csökkenést, a legnagyobb csigafordulat alkalmazásakor ugyanolyan értékek voltak jellemzők, mint a közepes fordulatszám esetén.

A 29. ábra alapján elmondható, hogy fehér darálékból kiindulva alacsony fordulatszámnál (1x) nem volt növekedés az adagolási arány növelésével annak ellenére, hogy a CNT koncentráció nőtt. Vagyis erőteljes agglomerizálódás lehetett jellemző, ami miatt a CNT erősítő hatása nem tudott érvényesülni, illetve a kristályossági jellemzőkben is eltérés volt tapasztalható.

Közepes fordulatszámnál 1,0-s adagolási aránynál ugyanúgy nagy CNT koncentráció volt elérhető (~2,7%), mint a kisebb fordulatszám alkalmazásakor, a húzószilárdság ugyanakkor, mint egy 32%-kal nőtt. Ekkora hatás csakis jobb CNT-diszperzió hatására érhető el.

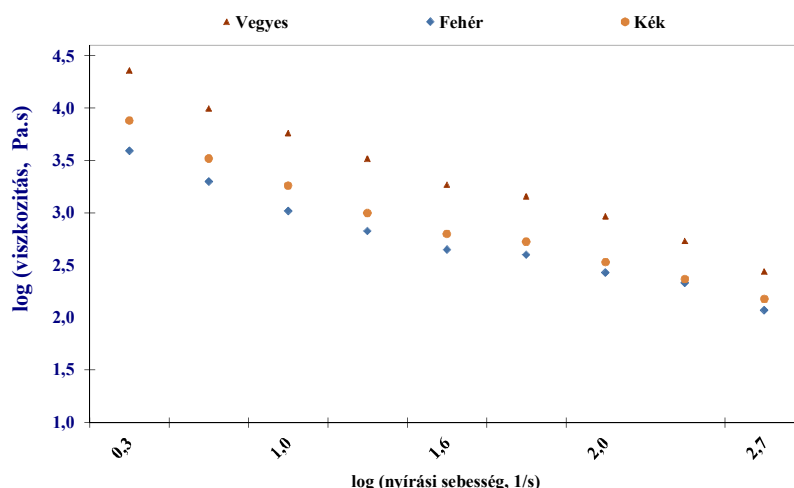


29.ábra A CNT adagolásának hatása a húzószilárdságra fehér darálék esetén

A legnagyobb fordulatszámnál a szilárdság 60MPa-ról 80MPa-ra növekedett a CNT bedolgozás hatására 0,8-os adagolási arány mellett, utána viszont már nem változott. Ezt a hatást a CNT-tartalom is alátámasztja, mert a 0,6-os aránynál kicsi (1,4%) volt a CNT koncentráció, a másik kettőnél nagyobb és ráadásul meg is egyeztek, tehát ezért nem volt további szilárdság növekedés tapasztalható.

Összeségében a húzószilárdságot tekintve darálékok minőségétől függetlenül a DSC-mérések alapján az állapítható meg, hogy a szén nanocső alkalmazásával megváltozik a kristályképződés a PET-ben. Míg ugyanis tiszta alapanyagok esetén kétdimenziós kristályok jellemzők, szén nanocső jelenlétében háromdimenziós kristályok alakulnak ki. Emellett a szén nanocső göcképző hatása is érvényesülni tud meghatározott CNT-koncentráció mellett.

A 30. ábrán lévő viszkozitási görbén látható, hogy az azonos adagolási arány (0,8) mellett a viszkozitási görbék eltértek voltak az extrúziós feldolgozásra jellemző nyírási sebesség tartományban. Ez az eltérés az alapanyagoknak köszönhető, mivel ezen a másfélszeres fordulatszámon, a tiszta alapanyagok esetében is ez a tendencia volt jellemző, a kompozitok CNT-tartalma hasonló, emiatt feltételezhető, hogy ez a jelenség nem a kezeletlen nanocsőnek volt köszönhető.

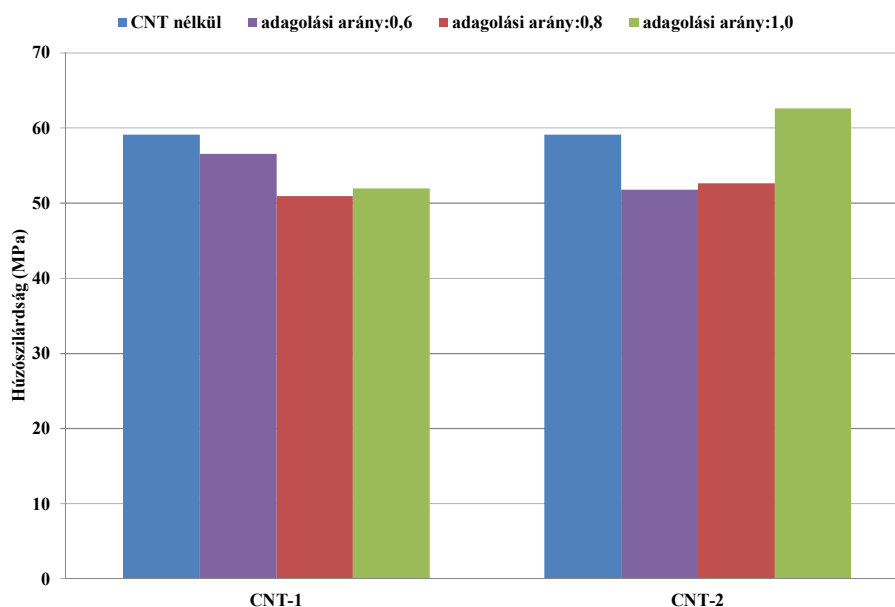


30. ábra A különböző CNT/PET kompozitok viszkozitási görbéje 0,8 adagolási arány esetében 1,5x-szeres főcsiga fordulatszám mellett

4.3 Szén nanocső típusának hatása

A kutatási munkám során megvizsgáltam a szén nanocső típusának hatását is, ami azt jelentette, hogy különböző időpontokban elállított nanocsövek alkalmazását vizsgáltam. A minták elállítása során másfélszeres főcsiga fordulatszámot alkalmaztam a vegyes daráléknál. A kísérletben alkalmazott két többfalú szén nanocső között a BET felület nagyságában volt különbség, amely alapján feltételezhetők, hogy kismértékben különbözött a két nanocsőben a falak száma. .

A különböző BET felülettel rendelkező szén nanocsövek eltérően befolyásolták a húzószilárdságot (31. ábra).

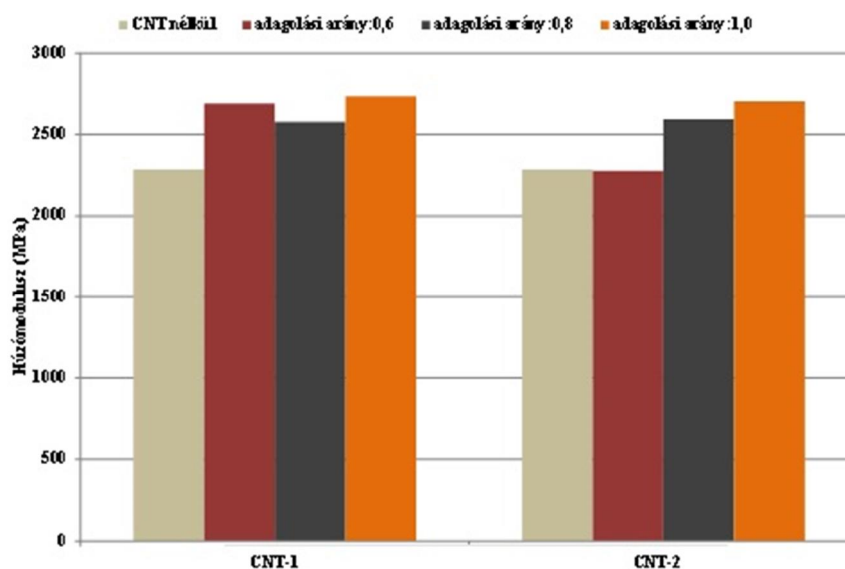


31. ábra A CNT típusának hatása a húzószilárdságra vegyes darálék esetén

CNT-1 típus esetében a CNT adagolásának hatására a húzószilárdság csökkent, a legnagyobb adagolási arány esetében mintegy 14%-kal. A CNT-2 típus esetén a szén nanocső hatása eltérő volt, a legnagyobb adagolás arány esetében 7%-os növekedés tapasztalható a tiszta alapanyaghoz képest. CNT-1 minőségű szén nanocső alkalmazásakor az adagolási arány növelése (0,8-ról 1,0-re) nem változtatta a húzószilárdságot, pedig a CNT-koncentrációban kb. 20%-os különbség adódott. CNT-2 minőségű szén nanocső alkalmazásakor a legnagyobb adagolási arány volt az előnyös.

A húzómodulusz esetében (32. ábra) a szén nanocső adagolási arányát növelve az értékek nőttek.

A CNT-1 jelű szén nanocső alkalmazásakor az adagolási aránnyal minimálisan változott a húzómodulusz, mert 2540-2600 MPa közötti értékek kaptam, így átlagosan a legmagasabb adagolási arány esetében mintegy 15%-os növekedést mértem a tiszta alapanyaghoz képest..

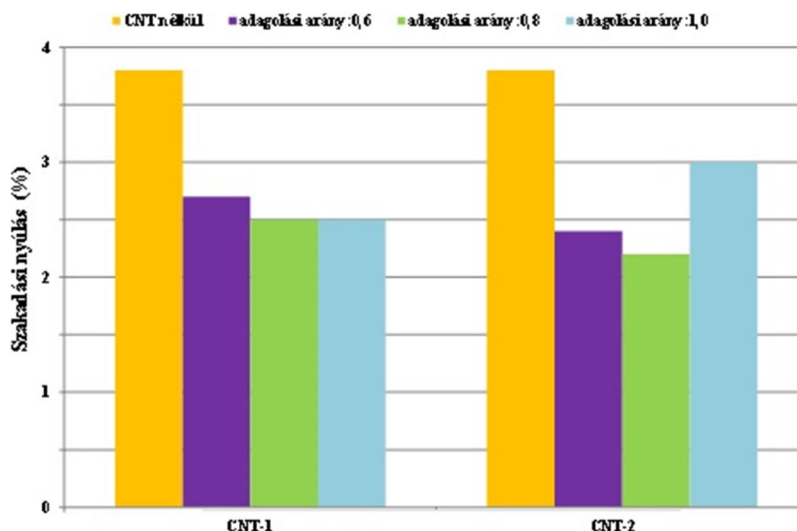


32. ábra A CNT típusának hatása a húzómoduluszra vegyes darálék esetén

A CNT-2 jelű szén nanocső esetén a legkisebb adagolási arány esetében az alapanyaghoz képest változást nem tapasztaltam. Az adagolási arány növelésével azonban a modulusz is nőtt. A legnagyobb adagolási aránynál ugyanúgy 15%-os növekedés értem el az adagolás növelésével, mint CNT-1 alkalmazásakor. Ezen eredmények alapján azt állapítottam meg, hogy a modulusz alakulása szempontjából a CNT BET-felületének ilyen mértékű különbsége nem befolyásol jelentősen, hiszen egy minta kivételével ugyanolyan mértékű modulusz növekedés következett be.

A szakadási nyúlás értékek (33. ábra) a szén nanocső hatására csökkentek, a kompozitok ridegebbek lettek. A CNT-1 jelű szén nanocső esetében a szakadási nyúlások megegyeztek, a tiszta műanyaghoz képest mintegy 33% csökkenést tapasztaltam.

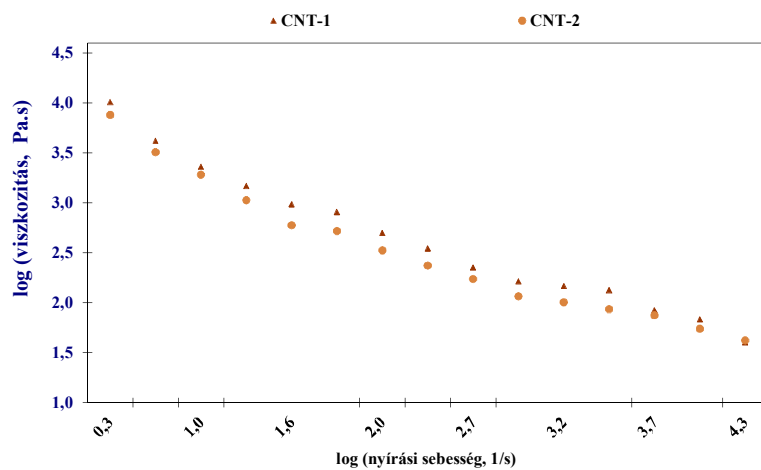
A CNT-2 esetén a szakadási nyúlás értéke eltérően alakult az arány növelésével. A 0,6 és 0,8 adagolási arány esetében mintegy 38%-os csökkenés tapasztaltam a CNT nélküli mintákhoz képest, közel azonos értékek adódtak. Azonban a legmagasabb adagolási aránynál növekedést tapasztaltam az előbbiekhöz képest, amely számszerűsítve 27%-os növekedést jelentett.



33. ábra A CNT típusának hatása a szakadási nyúlása vegyes darálék esetén

Az eredmények alapján azt állapítottam meg, hogy a CNT-2 minőségű szén nanocsővel 1,0-es adagolási aránnyal előállított mintát reprodukálni kellene. A szén nanocső BET-felülete ugyanis csak kismértékben tért el a CNT-1 jelűtől ugyanakkor a különböző tulajdonságok esetén jellemző tendencia ezen minta kivételével azonos a két CNT esetén. Alapvetően pedig az állapítható meg, hogy a mért BET-felület-tartományba eső CNT-k felhasználásával ugyanazon PET hulladék anyagból kiindulva egyforma feldolgozási paraméterek mellett ugyanolyan tulajdonságokkal rendelkező PET/CNT kompozitok állíthatóak elő.

A viszkozitás esetében elmondható, hogy 0,8-as adagolási arány mellett a két kompozit viszkozitási görbéje kismértékben tér el egymástól a teljes nyírási sebesség tartományban. Ennek a következménye, hogy a feldolgozásra nincs számottevő befolyásoló hatása, ha a szén nanocső BET-felülete a vizsgált tartományban változik, így a két különböző típusú CNT-t tartalmazó kompozitot azonos paraméterek mellett lehet feldolgozni extrúzióval és fröccsöntéssel is.



34. ábra A különböző CNT típusokkal készült kompozitok viszkozitási görbéje 0,8 adagolási arány esetében (1,5x főcsigafordulat)

Összefoglalás

Ma már szinte nincs olyan emberi tevékenység, amely közvetlenül vagy közvetett módon ne járna hulladéktermeléssel. Ezért a kísérleti munkám során különböző minőségű alapanyagok hatását vizsgáltam szén nanocsövet tartalmazó hulladék PET kompozit tulajdonságaira. Először különböző színű és emiatt különböző viszkozitású PET alapanyagok hatását tanulmányoztam a kompozitok előállításánál, a feldolgozás során alkalmazott fröcsiga fordulatszám növelésével alapvetően növekedett a PET minták húzószilárdsága, húzómodulusza és szakadási nyúlása mindegyik típusú hulladék darálék esetén.

A munkám során vizsgáltam még a különböző minőségű hulladék műanyagok hatását a CNT/PET kompozitok esetében. A szén nanocső hatására a PET darálék minőségétől függetlenül a húzószilárdság és modulusz is növekedett, azonban a szakadási nyúlás csökkent.

A különböző típusú nanocső alkalmazásának hatását is vegyes hulladék PET esetén vizsgáltam ugyancsak a húzó és reológiai jellemzőkön keresztül. Alapvetően pedig az állapítható meg, hogy a mért BET-felület tartományba eső CNT-k felhasználásával ugyanazon PET hulladék alapanyagból kiindulva egyforma feldolgozási paraméterek mellett ugyanolyan tulajdonságokkal rendelkező PET/CNT kompozitok állíthatók elő. A feldolgozásra sem volt számottevő befolyásoló hatása ha a szén nanocső BET- felülete a vizsgált tartományban változott, így a két különböző típusú CNT-t tartalmazó kompozitot azonos paraméterek mellett lehet feldolgozni extrúzióval és fröccsöntéssel is.

Mivel a PET szelektív gyűjtése során arra nincsen lehetőség, hogy különböző színű palackokat elkülönítsük egymástól, ezért az újrahasznosítás is a különböző színű palackok keverékéből kell dolgoznunk, ezért olyan paramétereket kell találni a feldolgozás, amely lehetővé teszi, hogy az esetenként széles tartományban változó hulladék PET-minőség esetén is el lehessen érni egy adott szintű mechanikai szilárdságot, és javítani tudjam az alapanyag tulajdonságait.

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] Dr. Vargha Viktória: *A PET, mint korunk egyik legmodernebb műanyaga*, **2004.**
41.évfolyam 1. szám
- [6] Kürti Jenő: *Szén nanocsövek*, **Fizikai Szemle 3, 2007**
- [7] D. Tomanek, R.J. Enbody: *Science and Application of Nanotubes*, **Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.**
- [8] Z. Li, G. Luo, F. Wei, Y. Huang: *Microstructure of carbonnanotubes/PET conductive composites fibers and their properties*, **ComposSciTechnol 2006**, 66, 1022-1029.
- [9] F. Li, K-T. Lau, Y-S. Yin **ComposSciTechnol 2008**, 68, 2876-2881.
- [10] Francesco LaMantia: *Handbook of Plastic Recycling*, **2002**, 271-276
- [11] Z. Gpitalský, C.A. Krontiras, S.N. Georga, C. Galiotis **Compos Part A 2009**, 40, 778-783.
- [12] S. Bose, R.A. Khare, P. Moldenaers **Polymer 2010**, 51, 975-993.
- [13] Z. Li, G. Luo, F. Wei, Y. Huang: *Microstructure of carbon nanotubes/PET conductive composites fibers and their properties*, **ComposSciTechnol 2006**, 66, 1022-1029.
- [14] X-F. Li, K-T. Lau, Y-S. Yin **ComposSciTechnol 2008**, 68, 2876-2881.
- [15] K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes **ComposSciTechnol 2009**, 69, 1756-1763.
- [16] M.J. Assael, K.D. Antoniadis, D. Tzetzis **ComposSciTechnol 2008**, 68, 3178-3183.
- [17] B. Fragneaud, K. Masenelli-Varlot, A. Gonzalez-Montiel, M. Terrones, J.Y. Cavaillé **ComposSciTechnol 2008**, 68, 3265-3271.
- [18] A. Hernández-Pérez, F. Avilés, A. May-Pat, A. Valadez-González, P.J. Herrera-Franco, P. Bartolo-Pérez **ComposSciTechnol 2008**, 68, 1422-1431.
- [19] Q. Wang, J. Dai, W. Li, Z. Wei, J. Jiang **ComposSciTechnol 2008**, 68, 1644-1648
- [20] A. Terenzi, C. Vedova, G. Lelli, J. Mijovic, L. Torre, L. Valentini, J.M. Kenny **ComposSciTechnol 2008**, 68, 1862-1868.

- [21] C. Bartholome, P. Miaudet, A. Derré, M. Maugey, O. Roubeau, C. Zakri, P. Poulin **ComposSciTechnol** **2008**, 68, 2568-2573.
- [22] Sang Hyun Jin, Young-Bin Park, Kwan HanYoon: *Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite* **ComposSciTechnol** **2007**, 67, 3434-3441
- [23] Halász László, Zrínyi Miklós: *Bevezetés a polimer fizikába*, **1989**
- [24] Peter Van Puyvelde, Sachin Velankar, Paula Moldenaers: *Rheology and morphology of compatibilized polymer kompozits*, **Current Opinion in Colloid&Interface Science**, **6**, 457-463 Issues 5-6, 2001
- [25] US 6.387.967
- [26] US 20120059120
- [27] US 20080306184
- [28] J. Scheirs and G. Camino: *Effect of Contamination on the Recycling of Polymers*
- [29] Buzási Lajosné: *Műanyag feldolgozás Magyarországon 2013-ban*, **Műanyag és Gumi** **2014**, 51. évfolyam 7. szám
- [30] *Plastics Wastes Management, Control, Recycling and Disposal*
- [31] C. A. Harper: *Modern Plastics Handbook*, **1999**.
- [32] O. Laguna Castellanos, E. Pérez Collar, J. Taranco González : *Management of Plastic Wastes: Technical and Economic Approach*
- [33] Dr. Wégner Krisztina: *Egy hatékonyabb hulladékgazdálkodás felé*, **Műanyag és Gumiipari Évkönyv** **2013**, 27-32
- [34] American Chemistry Council : *Two Decades of Progress in Plastics Recycling*
- [35] Dr. Macskási Levente: *A világ műanyag alapanyag gyártása- elterjedése 2015-ig*, **Műanyag és gumi** **2009**, **46**, 388-390
- [36] Frank Welle: *Twenty years of PET bottle to bottle recycling*, **Resources, Conservation and Recycling**, **2011**, 55, 865-875
- [37] Jianwei Zhang, Dazhi Jiang: *Interconnected multi-walled carbon nanotubes reinforced polymer-matrix* **ComposSciTechnol**, **2011**, 71, 466-470
- [38] Pál Károlyné: *A műanyag hulladék, mint másodnyersanyag felhasználása*, **Műanyagipari Szemle** **2006/2**
- [39] Molnár Tímea: *Alapanyag tisztítás hatása szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitok tulajdonságaira*, **Pannon Egyetem** **2013**
- [40] Gächter, Müller: *Műanyag adalékok zsebkönyve*, **Műszaki Könyvkiadó** **1989**

- [41] Molnár Tímea: *Feldolgozási módszerek hatása PET alapú szén nanocsövet tartalmazó kompozitok tulajdonságaira*, **Pannon Egyetem 2014**
- [42] Molnár Tímea: *Szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitjainak előállítás és vizsgálata*, **Pannon Egyetem 2013**
- [43] Anju Gupta, Veena Choudhary: *Electromagnetic interference shielding behavior of poly(trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites*, **ComposSciTechnol**, **2011**, 71,1563-1568
- [44] T. Gómez-del Río, P. Poza, J. Rodríguez, M.C. García-Gutiérrez, J.J. Hernández, T.A. Ezquerro: *Influence of single-walled carbon nanotubes on the effective elastic constants of poly(ethylene terephthalate)*, **ComposSciTechnol**, **2010**, 70,284-290
- [45] Molnár Tímea, Kis-Jakab Kálmán, Dr. Varga Csilla, Dr. Bartha László: *Kompatibilizáló adalékok alkalmazása hulladék PET/HDPE blendek összeférhetőségének javítására*, **Műanyag és Gumi**, **2014**. 51. évfolyam 10. szám
- [46] Hua Zhanga, , Zong-Guo Wena,: *The consumption and recycling collection system of PET bottles*, **Waste Management**, **2014**, 34, 987-998

Köszönetnyilvánítás

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

Köszönettel tartozom még a Tiszta Világ Kémiai Vizsgáló Laboratórium és az MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék dolgozóinak, akik mindvégig segítették munkámat. Külön köszönetet mondanék Heller Balázs technikusnak 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-4.2.3-12/1/KONV-2012-0026 projektek keretében készült.

Veszprém, 2014. november 1.

.....
Molnár Tímea

MELLÉKLET

1.Melléklet:

A táblázat: 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 táblázat: A leggyakrabban alkalmazott töltő- és erősítőanyagok legfontosabb hatásai

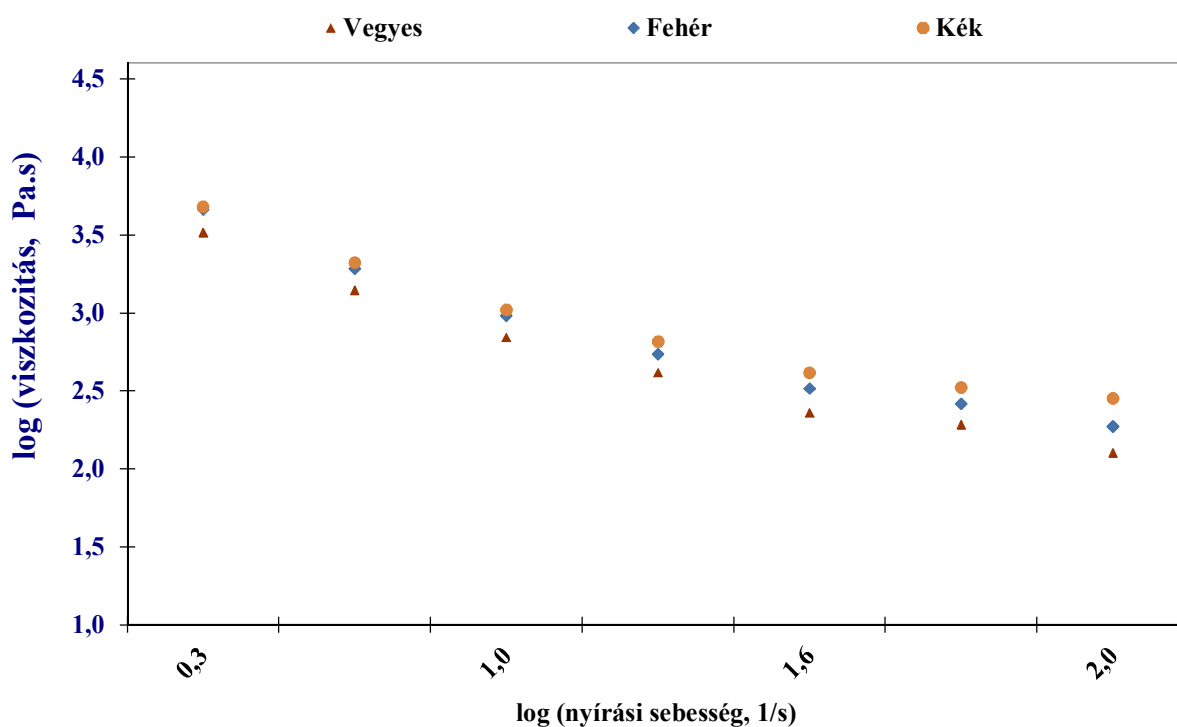
adaléktípus	legfontosabb hatások
töltőanyagok	
cellulóz	mechanikai szilárdságot és szívósságot javítja
csillám	lemezes, elektromos szigetelő képességet, merevséget és gázzáró képességet növeli
faliszt	mechanikai szilárdságot javítja
CaCO ₃	merevséget növeli, árat csökkenti
ZnO	időjárás-állóságot javítja
TiO ₂	merevséget növeli, fényes fehér színt ad
talkum	lemezes, gyenge erősítő- és hőállóságnövelő hatású, a merevséget növeli
üveggyöngy	merevséget növeli
wollastonit	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

2. Melléklet:

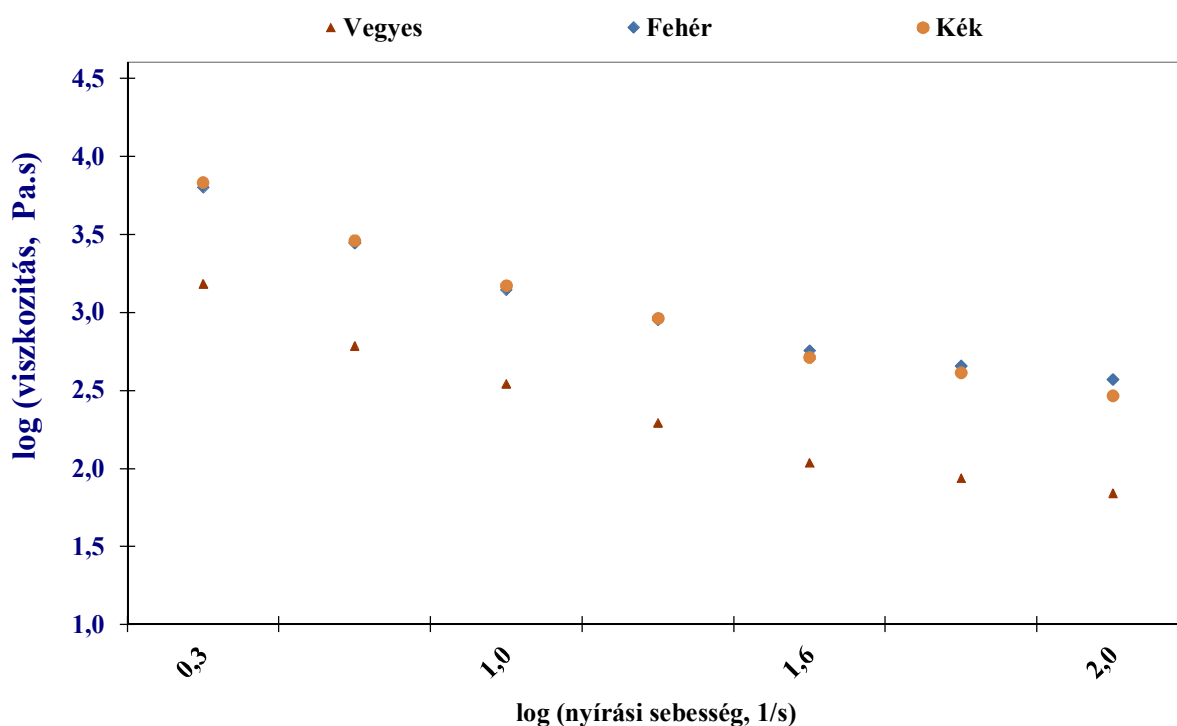
A SmartRheo 2000 típusú reométer főbb jellemzői

Modell	SmartRheo 2000
Kód	7041.000.2 (egyoszlopos)
Alkalmazási terület	Minőség ellenőrzés, kutatás és fejlesztés
Erőtartomány	Max 20 kN
Dugattyú sebesség	Max 1200 mm/min Min 0.0024 mm/min
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)
Erőváz	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
Kapillaris típusa (cserélhető különböző L/D arány)	Standard optimalizált kapillaris rendszer (a kapillaris bemenetétől fix távolságra nyomásátalakító hely)
Töltőcella (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)
Félautomata tisztítás (választható)	Az eszköz vázára egyszerre felszerelhető pneumatikus henger, egy és dupla furatú hengerekhez
Füstelszívó kör	Szellőztetőrács a henger felett, és állítható légcsatarna a henger alatt. Csatlakoztatás egy külső kifúvó ventilátorhoz.

3. Melléklet:



A: A különböző PET alapanyagok viszkozitási görbéje 1x fordulatszámon az extrúziós feldolgozásra jellemző nyírási sebesség tartományban



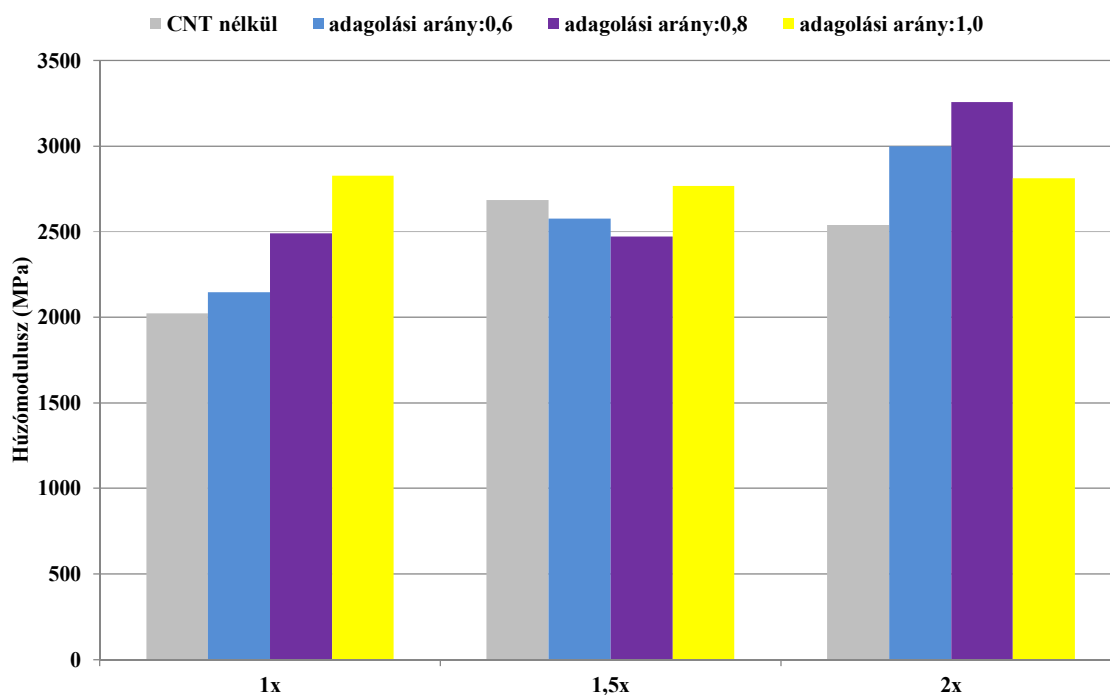
B: A különböző PET alapanyagok viszkozitási görbéje 2x fordulatszámon az extrúziós feldolgozásra jellemző nyírási sebesség tartományban

4. Melléklet:

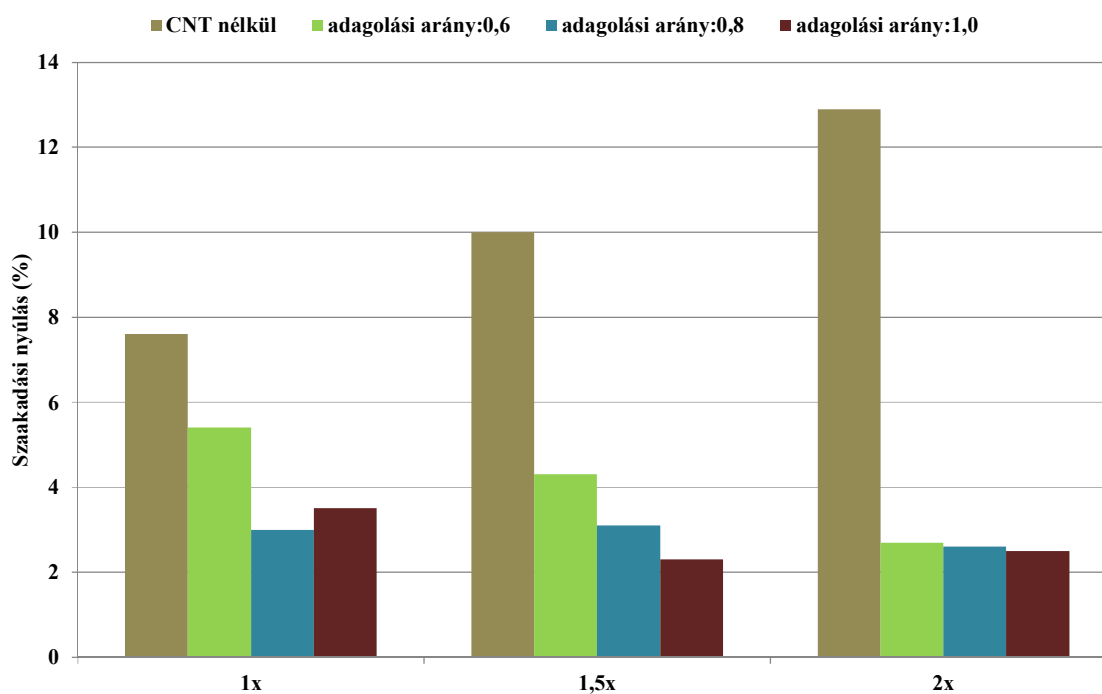
A táblázat: CNT- koncentráció a különböző minták esetén

Minta jele	Darálék	Főcsiga fordulat	Adagolási arány	CNT-koncentráció (m/m%)
PET-CNT-1	kék	1x	0,6	1,8
PET-CNT-2	kék	1x	0,8	2,9
PET-CNT-3	kék	1x	1,0	3,3
PET-CNT-4	kék	1,5x	0,6	1,9
PET-CNT-5	kék	1,5x	0,8	2,2
PET-CNT-6	kék	1,5x	1,0	3,1
PET-CNT-7	kék	2x	0,6	1,6
PET-CNT-8	kék	2x	0,8	2,1
PET-CNT-9	kék	2x	1,0	2,9
PET-CNT-10	fehér	1x	0,6	1,8
PET-CNT-11	fehér	1x	0,8	2,7
PET-CNT-12	fehér	1x	1,0	3,2
PET-CNT-13	fehér	1,5x	0,6	1,9
PET-CNT-14	fehér	1,5x	0,8	1,9
PET-CNT-15	fehér	1,5x	1,0	2,8
PET-CNT-16	fehér	2x	0,6	1,4
PET-CNT-17	fehér	2x	0,8	2,1
PET-CNT-18	fehér	2x	1,0	2,1
PET-CNT-19	vegyes	1x	0,6	2,1
PET-CNT-20	vegyes	1x	0,8	2,5
PET-CNT-21	vegyes	1x	1,0	2,9
PET-CNT-22	vegyes	1,5x	0,6	2,2
PET-CNT-23	vegyes	1,5x	0,8	2,3
PET-CNT-24	vegyes	1,5x	1,0	2,9
PET-CNT-25	vegyes	2x	0,6	1,9
PET-CNT-26	vegyes	2x	0,8	1,9
PET-CNT-27	vegyes	2x	1,0	2,7
PET-CNT-28	vegyes	1,5x	0,6	3,4
PET-CNT-29	vegyes	1,5x	0,8	3,2
PET-CNT-30	vegyes	1,5x	1,0	2,1

5. Melléklet:

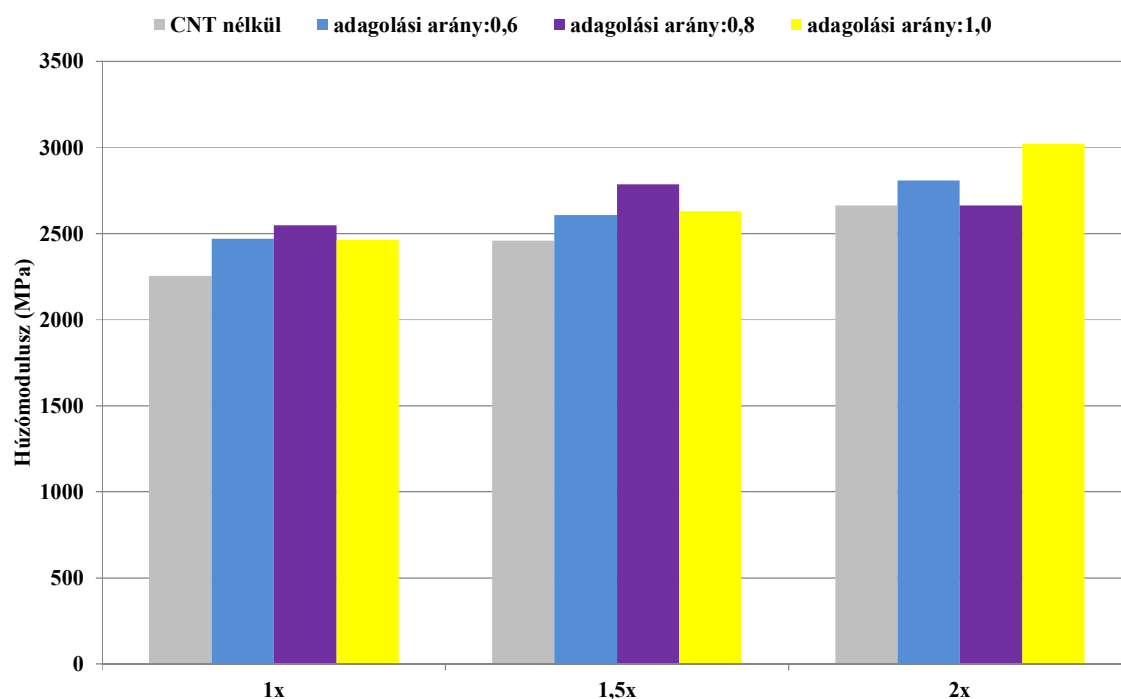


A: A CNT adagolásának hatása a húzómodulusra kék darálék esetén

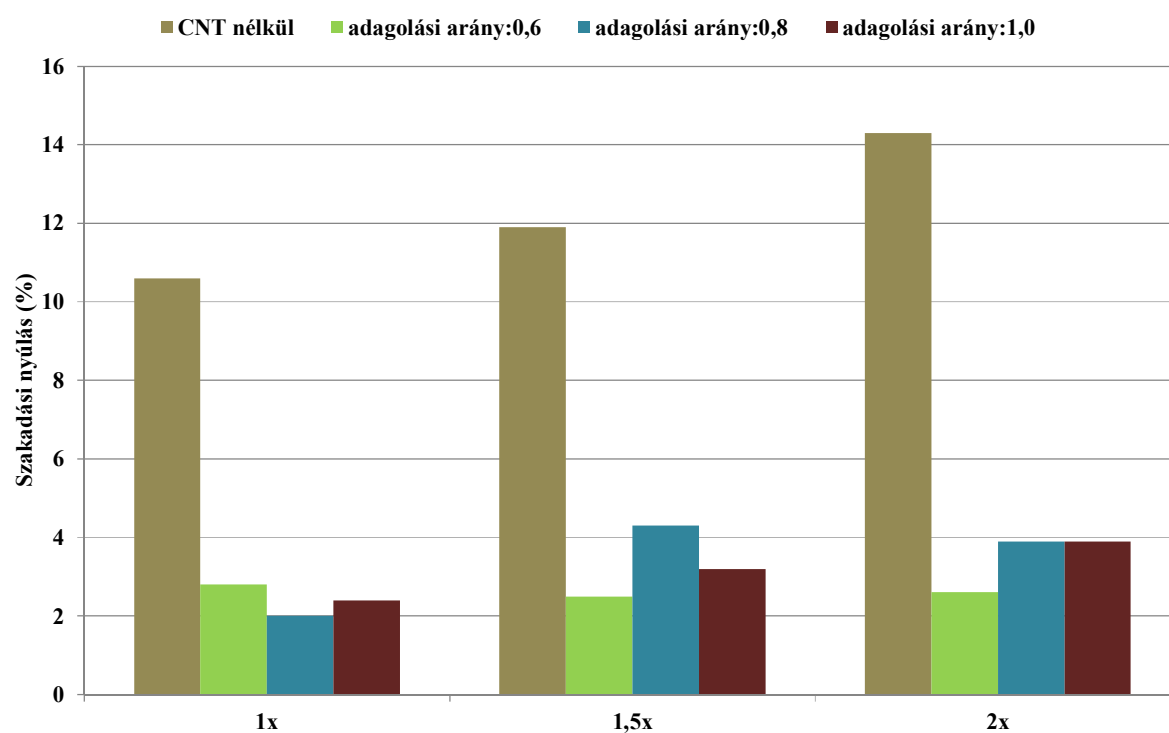


B: A CNT adagolásának hatása a szakadási nyúlásra kék darálék esetén

6. Melléklet:



A: A CNT adagolásának hatása a húzómoduluszra a fehér darálék esetén



B: A CNT adagolásának hatása a szakadási nyúlásra a fehér darálék esetén