



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

GÖRBE ÁKOS
TDK DOLGOZAT
ORIENTÁLT POLIPROPILÉN SZALAGOK FEJLESZTÉSE

Témavezető:

Dr. Bárány Tamás

egyetemi docens

Konzulens:

Varga László József

PhD-hallgató

BUDAPEST, 2021

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani konzulenseimnek, Dr. Bárány Tamásnak és Varga László Józsefnek az iránymutatásukért rengeteg segítségükért, és biztatásukért. Külön köszönettel tartozom Bartók Györgynek az extrúzió során nyújtott segítségéért és szakértelméért, Halász Ákosnak a belső keverő használatáért, Szuchács Annának a reológiai vizsgálatokért, illetve Dr. Mészáros Lászlónak a nanokompozitok terén adott tanácsaiért.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás.....	ii
Jelölések jegyzéke.....	v
1. Bevezetés.....	2
2. Szakirodalmi áttekintés	3
2.1. Polimerek orientációja	3
2.1.1. <i>Orientált polimerek előállítása</i>	3
2.1.2. <i>Az orientált polimerek morfológiája</i>	7
2.2. Nanokompozitok.....	9
2.3. Amorf poli-alfa-olefinek.....	12
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések.....	14
3.1. Felhasznált alapanyagok.....	14
3.1.1. <i>Polipropilén</i>	14
3.1.2. <i>Amorf poli-alfa-olefin</i>	14
3.1.3. <i>Szén nanocső</i>	14
3.2. Feldolgozási technológiák	14
3.2.1. <i>Vákuum szárítószelekrény</i>	14
3.2.2. <i>Ultrahangos homogenizáló</i>	15
3.2.3. <i>Kiszáritott APAO-CNT keverék készítése</i>	15
3.2.4. <i>Belső keverő</i>	15
3.2.5. <i>Ikercsigás extruder</i>	15
3.2.6. <i>Fóliagyártósor</i>	16
3.2.7. <i>Fóliák nyújtása</i>	16
3.3. Vizsgálati módszerek.....	16
3.3.1. <i>Differenciálpáztázó kalorimetria</i>	16
3.3.2. <i>Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópia</i>	17
3.3.3. <i>Rotációs Reométer</i>	17
3.3.4. <i>Páztázó elektronmikroszkópia</i>	17
3.3.5. <i>Szakítóvizsgálat</i>	18
3.3.6. <i>Fajlagos nyújtási munka meghatározása</i>	19
3.3.7. <i>Fénymikroszkópia</i>	19
4. Kísérleti/fejlesztési rész	20
4.1. APAO-diszperzió tulajdonságai	20
4.1.1. <i>Szakítóvizsgálat</i>	20
4.1.2. <i>FTIR-vizsgálat</i>	20

4.1.3.	<i>DSC-vizsgálat.....</i>	21
4.1.4.	<i>Reológiai vizsgálat.....</i>	22
4.2.	A keverékek minősítése	23
4.3.	Síkfóliák előállítása és nyújtása	25
4.3.1.	<i>A nyújtatlan fóliák szakítóvizsgálata.....</i>	25
4.3.2.	<i>A nyújtatlan fóliák DSC-vizsgálata.....</i>	26
4.3.3.	<i>Nyújthatóság vizsgálata</i>	27
4.3.4.	<i>Nyújtott szalagok vizsgálata.....</i>	29
5.	ÖSSZEFOGLALÁS	33
6.	További megoldásra váró feladatok	34
7.	Felhasznált források.....	35

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T _g	üvegesedési átmeneti hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
T _m	kristályolvadási hőmérséklet (melting temperature)	°C
L	hosszúság (length)	mm
L ₀	kezdeti hosszúság (original length)	mm
m	tömeg (weight)	g
m%	tömegszázalék (weight percentage)	%
W	fajlagos nyújtási munka (specific drawing work)	J/mm ²
X	kristályos részarány (crystalline ratio)	%

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
λ	nyújtási arány (draw ratio)	-
σ_m	szakítószilárdság (tensile strength)	MPa
ε	relatív nyúlás (strain)	%
ρ	sűrűség (density)	g/cm ³

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
APAO	amorf poli-alfa-olefin (amorphous poly-alpha-olefin)
PAO	poli-alfa-olefin (poly-alpha-olefin)
aPP	ataktikus polipropilén (atactic polypropylene)
BOPP	biaxiálisan orientált polipropilén (biaxially oriented polypropylene)
iPP	izotaktikus polipropilén (isotactic polypropylene)
MWCNT	többfalú szén nanocső (multi-wall carbon nanotube)
PP	polipropilén (polypropylene)
MMT	montmorillonit (montmorillonite)

1. BEVEZETÉS

A polipropilén (PP) az egyik legnagyobb körben elterjedt tömegműanyag (2018-ban közel 56 millió tonnát gyártottak belőle), mivel könnyen és nagy mennyiségben előállítható, valamint a tulajdonságai egyszerűen befolyásolhatók a követelmények szerint, így egyaránt alkalmas műszaki felhasználásra és hétköznapi termékek gyártására is.

A PP önmagában nem alkalmas műszaki felhasználásra, mivel a szilárdsági tulajdonságai nem megfelelők, ezért valamilyen technológiával és/vagy az alapanyag módosításával javítanunk kell ezeket a jellemzőket. Ilyen nagyteljesítményű PP előállítható rövidszálerősítéssel, önerősítéssel, nanoerősítéssel, blendképzéssel, vagy pedig nyújtással (molekuláris orientációval). Az orientációval lehetőség adódik arra, hogy idegen anyagok hozzáadása nélkül jellemzően anizotróp vagy kváziizotróp molekulaszervezetet hozzunk létre, amelynek egy- vagy több kitüntetett irány mentén a szilárdsági tulajdonságai többszöröse a kiindulási PP-nek. Ilyen orientált PP-t felhasználnak például növelt szilárdságú, újrahasznosítható csomagolóanyagként; műszaki szálakat és erősítőszalagokat, valamint nagy teherbírású köteleket, bálakötegelő zsinegeket is gyártanak belőle.

Az orientációval ugyan nagymértékben növelhető a PP szilárdsága, azonban a szakadási nyúlása csökken a folyamat során. Több ipari alkalmazás esetén ez hátrányos, ezért többféle kutatás is zajlik arra vonatkozóan, hogy hogyan lehetne a szívósság jelentős csökkenése nélkül elérni a megnövelt teherbírást. Egy ilyen megoldás lehet, ha PP-ből és amorf poli-alfa-olefinből (APAO) képzünk blendeket, mivel az APAO jótékony hatással van az anyag szívósságára, és ezt a hatást feltehetőleg ki lehet használni orientált PP gyártása során is.

A PP/APAO blendek ugyan kevésbé veszítenek a szakadási nyúlásukból az orientáció során, ám a blendképzés során valamekkora csökkenés fellép a szilárdságban. Ennek kiküszöbölésére használhatók nanoméretű erősítőanyagok, amelyek nagy fajlagos felületük miatt már kis mennyiségben adagolva (akár 1 m% alatt) is kifejtik szilárdságnövelő hatásukat. Ennek az az előnye, hogy ha például többfalú szén nanocsövet (MWCNT) adagolunk a PP/APAO blendhez, akkor a kis mennyiségű, nanométeres erősítőanyag a szakadási nyúlás jelentős csökkentése nélkül képes növelni a szilárdságot.

A kutatásom során előállítok PP, PP/APAO, PP/MWCNT blendekből fóliákat, majd ezeket egytengelyes nyújtással orientálok. Az így előállított orientált fóliákon mechanikai és morfológiai vizsgálatokat végzek el, majd a kapott eredmények felhasználásával hibrid, PP/APAO/MWCNT blendekből előállított orientált fóliákat gyártok és vizsgálom.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Ebben a fejezetben bemutatom az orientált polimer szalagok előállítását és tulajdonságait, valamint a blendék és nanokompozitok előfordulását ilyen alkalmazásokban.

2.1. Polimerek orientációja

A polipropilén műszaki alkalmazásának korlátot szabnak a gyenge mechanikai tulajdonságai. Ezt lehet javítani szén- vagy üvegszálerősítéssel [1], töltőanyagok hozzáadásával, önerősített kompozit létrehozásával (ezek olyan kompozitok, amelyekben a mátrix és az erősítőanyag ugyanabba a polimer anyagcsaládba tartoznak) [2], vagy egy vagy több irányban orientált fóliák vagy szálak használatával [3].

A polimerek legalább ezer, egymással kovalens kötéssel kapcsolódó ismétlődő egységből épülnek fel. A szénvázú polimerekben az ismétlődő egységek összekapcsolódása során rendkívül hosszú szén-szén kovalens kötésből álló láncok alakulnak ki. Ez a kovalens kapcsolat a nagy kötési energiája miatt nagy merevséggel rendelkezik, így ha az összehurkolódott polimer láncokat párhuzamosan egymás mellé tudnánk rendezni, a molekulaláncokkal párhuzamos irányban kiváló mechanikai tulajdonságokat kapnánk. Modelleken végzett számítások alapján az ideális, párhuzamosan elhelyezkedő molekulákból álló polietilén szál húzó rugalmassági modulusa akár 150 GPa is lehet [3]. A valóságban különféle hibák miatt ez nem teljesül, emellett a polimer láncok számára termodinamikailag sokkal kedvezőtlenebb a kiegyenesített állapot, azonban így is növelt szilárdságú polimerek hozhatók létre ilyen módon.

Az orientált polimer szálaknak két nagy csoportja ismert: rideg polimerláncú és hajlékony láncú szálak. Előbbi csoportra jellemző, hogy a láncok túl ridegek ahhoz, hogy a bomlási hőmérsékletük alatt megolvadjanak, ezért csak oldatban használhatók fel, vagy néhány hajlékony lánc társítása után tudjuk megolvasztani. Ilyen szálak a Kevlar, vagy különböző aromás poliészterek. Ennél elterjedtebbek a hajlékony láncú molekulákból készült szálak, például a polietilén szálak (ilyen az ultranagy molekulásűrűségű polietilénből készült Spectra-szál is) [3]. A továbbiakban ezeket fogom részletezni.

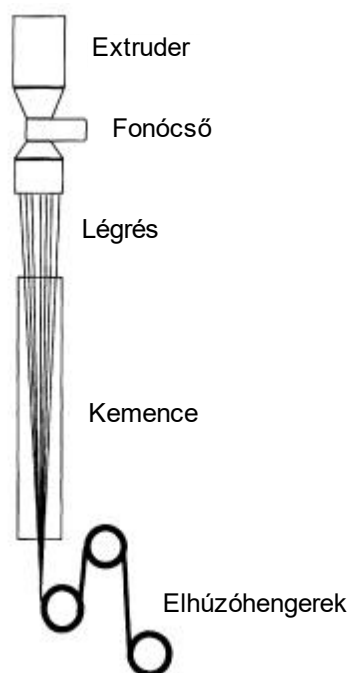
2.1.1. Orientált polimerek előállítása

A hajlékony láncú szálak előállítására két lehetőségünk van: a molekulaláncokat ömledékben orientáljuk, majd ezt az állapotot hűtéssel rögzítjük, vagy egy már kész kristályszerkezetű anyagot deformálunk szilárd állapotban az üvegesedési átmenetei hőmérséklete felett [3].

2.1.1.1. Kristályosítás orientált állapotban

Az egyik orientált állapotban történő kristályosodást felhasználó módszer az ömledékes szálképzés. A folyamat során a megömlesztett polimert egy furatokat tartalmazó szálképző lapon keresztülpréselve hűtés közben nyújtjuk, így éri el az orientált formát (1. ábra) [3]. Az eljárás során a polimerre jellemző szferolitos kristályszerkezet kiegyenesedett fibrilláris struktúrává alakul az elhúzás hatására (ld.: 2.1.2 fejezet). Az eljárás során a kemence

alkalmazása elhagyható, gyakran elegendő nyúlást szenved el a polimer miután kilép az extruderből és mielőtt lehűl [4].



1. ábra: Az ömledékes szálképzés vázlata [3]

Egy másik mód az ömledékből történő orientációra az egymásba illeszkedő shish-kebab molekulaszervezet létrehozása. Ahogy az a 2.1.2 fejezetben később látható lesz, az orientált polimerek molekulaszervezete a legtöbb esetben egy felváltva kristályos és amorf részből áll, az ezek között megvalósított terhelésátadás lesz az alapja a jó mechanikai tulajdonságoknak. Ez a kristályszerkezet úgy néz ki, hogy a nagy merevségű kristály-lamellák merőlegesek a szálirányra, ezt a szerkezetet pedig úgy is létre tudjuk hozni, hogy a létrehozott szálak kristálygócra túlhűtéssel lamelláris kristályokat növesztünk, így sokkal erősebb szálakat hozhatunk létre ugyanabból a polimerből, mint más eljárással [3]. Ilyen típusú morfológia létrehozható például oldatból történő újrakristályosítással vagy extrúzióval, ahol a jellemzően nagy molekulatömegű polimer a szerszám belépési szakaszában alakul át ilyenné [3]. A szerkezet kialakításának korlátja, hogy a szálak atomok között létre kell jönnie egy megfelelő távolságnak, ugyanis ha ez túl nagy, a lamellák képesek megcsavarodni, így szöveget zárnak be a száliránnyal, ami a szálak merevségét csökkenti [3].

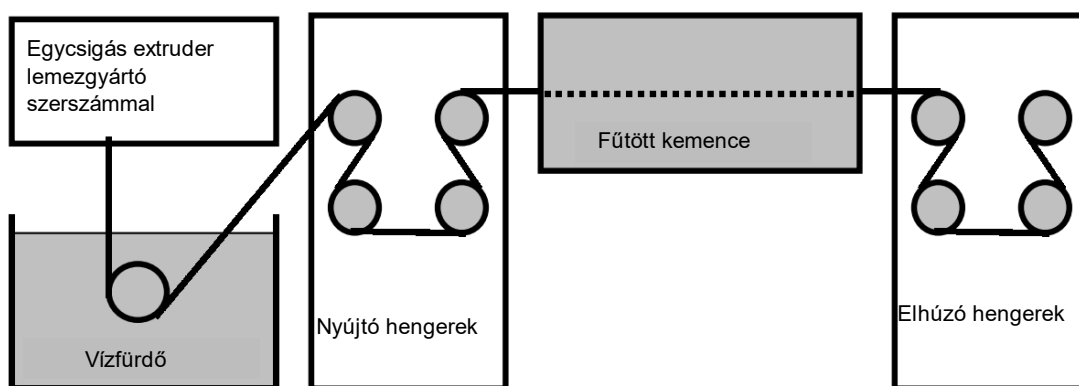
Az oldatból történő szálképzéssel előállított polimer szál a gyártás során egy nagy folyóképességű oldatból kristályosodik. Az előállítás nagy molekulatömegű polimeroldatból történik. A módszer hasonlít az ömledékes szálképzéshez, annyi különbséggel hogy itt a szálak felületén gélyszerű réteget hoznak létre, ami a magasabb hőmérsékleten történő kristályosodást segíti elő, így könnyítve meg a shish kebab molekulaszervezet kialakulását [3].

2.1.1.2. Deformáció szilárd állapotban

A deformáción alapuló orientáció (*solid-state drawing*) során egy már kialakult kristályszerkezetet kell valamilyen módon rábírtatni arra, hogy a rendezetlen molekulaláncok egy irányba álljanak. Ehhez egy- vagy kétirányú deformációnak kell kitenni a gyártott fóliát attól

függően, hogy egy vagy két tengely mentén kívánjuk elérni a molekulaorientációt. E módszerek alapja a fóliák nyújtása, szilárd állapotú extrúziója, vagy e kettő kombinációja [3].

Az egyik leginkább alkalmazott módszer a fóliák mechanikai feszültséggel történő alakítása. A deformáció alapja, hogy az alaphelyzetben nem orientált molekulaszervezetet általában állandó sebességgel vagy deformációsebességgel nyújtásnak tesszük ki, majd a nyakképződés fázisán túllépve kapjuk meg az orientált kristályszerkezetet. A folyamat emelt hőmérsékleten működik, fontos, hogy ez a hőmérséklet magasabb legyen az α -relaxáció hőmérsékleténél, de alacsonyabb kell legyen a kristályolvadási hőmérsékletnél. Az α -relaxáció (vagy kristályrelaxáció) egy másodlagos átalakulás, amely során kristályos alrészecskék a kristalliton belül mozgásra képesek [5, 6]. Ha túl alacsony a hőmérséklet, a nyújtás hatására az orientáció mellett nemkívánatos nyakképződés és felkeményedés lép fel, egyre jobban romlik a polimer nyújthatósága, míg a fentebb említett hőmérséklettartományban létrejön a lamelláris megcsúszás, kialakulhat a nyújtott láncú molekulaszervezet [5, 7]. A leginkább produktív és elterjedt módja ennek a nyújtásnak a fólianyújtósorok alkalmazása (2. ábra). A folyamat során a felmelegített lemez előgyártmányt gumifelületű nyújtóhengereken átvéve érik el a megfelelő erőt a nyújtáshoz [5, 8, 9].



2. ábra: Fólianyújtósor sematikus ábrája [9]

Megfelelő hőmérséklet esetén a lokális alakváltozás helyett a fólia vastagsága csökken, ez a vastagságcsökkenés pedig egyenesen arányos lesz a nyújtási aránnyal, amely az (1) összefüggés szerint számolható.

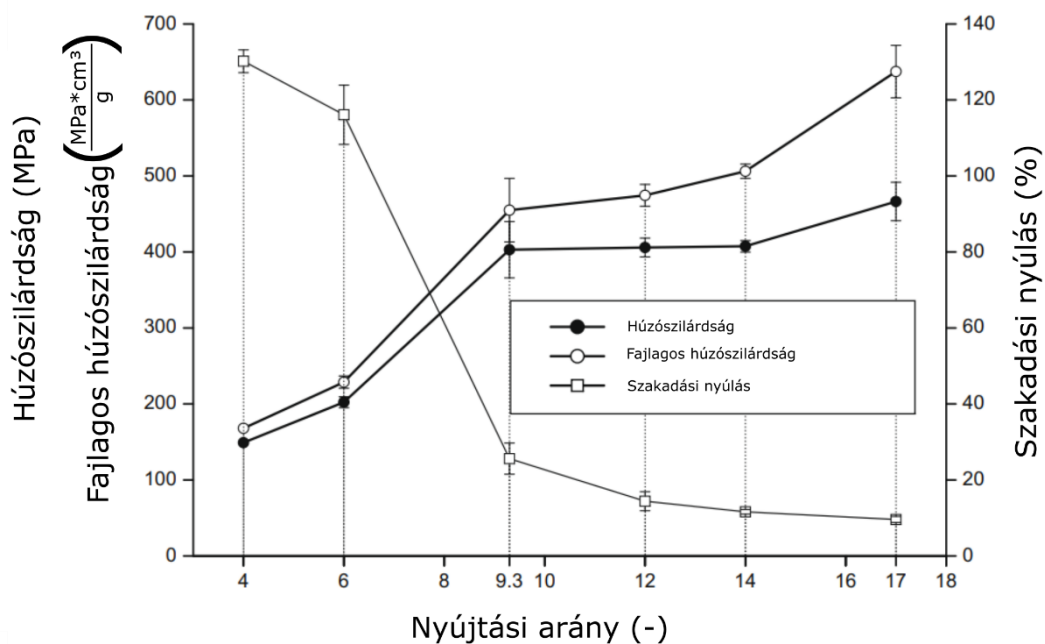
$$\lambda = \frac{L_1}{L_0}, \quad (1)$$

ahol λ a nyújtási arány (-), L_1 a szalag nyújtás utáni hossza (mm), L_0 pedig a szalag kezdeti hossza (mm). Ahol a hosszúságok nem mérhetők, ott a felületek arányából számolható ez az arány [3, 7].

A nyújtási arány jelentősen befolyásolja az orientált szalagok mechanikai tulajdonságait és hőstabilitását, ezt a hatást vizsgálták Alcock és társai [10]. Az orientált szalagok a hőmérséklet hatására zsugorodnak, mivel a hőenergia bevitelével megnövekszik a polimer entrópiája, ezért az egy stabilabb helyzetbe akar visszaállni, azaz az orientációjából veszít, így a növelt mechanikai tulajdonságai romlanak. Ennek magyarázata, hogy a nyújtás során létrejövő

kristályszerkezet (2.1.2 fejezet) áll a kristályos és amorf részekből, illetve az őket összekötő molekulákból, amik a terhelés átviteléért felelősek. Megfelelő hőbevitel esetén ezek az összekötő molekulák visszahúzódnak, így történik meg a zsugorodás [10]. Ez a tulajdonság különösen káros önerősített kompozitok gyártásakor, ahol a megfelelő konszolidációhoz szükséges emelt hőmérsékleten ez az orientációvesztés fellép [11]. Ez a csökkenés mérsékelhető, ha a szalagokat hőkezeljük, ilyenkor emelt hőmérsékleten a szalagokban újrendeződés megy végbe és a kristályszerkezet finomodik, valamint csökken a belső feszültségük is [12].

Alcock és társai cikkükben bemutatták [10], hogy a nyújtási arány növelésével ($\lambda > 9,3$) a polimer elveszti áttetszőségét és csökken a sűrűsége. Ez a két jelenség a húzás során fellépő mikroüreg-képződéssel magyarázható, mivel a nyújtási folyamatok során anyaghiányok képződhetnek [13]. A nyúlási arány emellett összefügg a szalagok húzószilárdságával és szakadási nyúlásával is, a szakadási nyúlás csökken, a húzószilárdság növekszik (3. ábra). Ugyanebben a cikkben a szerzők vizsgálták a nyújtási hőmérséklet hatását is. Kimutatták, hogy a hőmérséklet növelésével a mikroüregek eltűnnek, így létrehozhatók átlátszó szalagok is. A hőmérséklet növelésével csökkent a szalagok húzási rugalmassági modulusa, ami azzal magyarázható, hogy nagy hőmérsékleten a molekulák mozgékonyasága révén az anyag relaxálódik a nyújtás közben és a hőmérséklet növelésével elérhető a szalagok tönkremenetele [10].

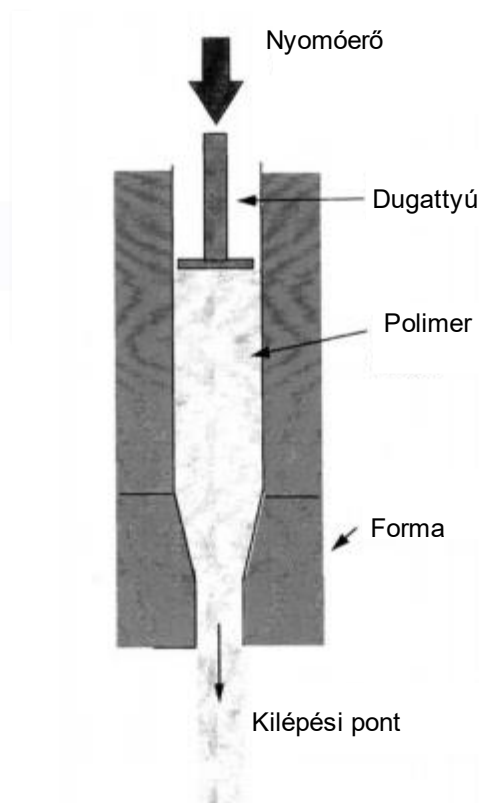


3. ábra: A mechanikai jellemzők változása a nyújtási arány függvényében [10]

Biaxiális nyújtással biaxiálisan orientált polipropilén (BOPP) fóliák állíthatók elő, ezt a növelt szigetelőképessége miatt elektromos szigetelőként [14], valamint több irányban növelt fásztással szembeni ellenállása miatt gyakran alkalmazzák csomagolóanyagként is. Emellett ilyen fóliák rétegezésével elérhető megnövelt gázzáró képesség szintén a csomagolóanyagként történő alkalmazást segíti elő [15]. Az ilyen típusú fóliák különleges kristályszerkezettel rendelkeznek: három esetben is létrejön kristályos szerkezet, a fólia síkjában történő nyújtáskor,

arra merőlegesen, illetve a felületre közel merőleges irányban is kialakul az orientált szerkezet [16].

Szilárd állapotú extrúzió (4. ábra) során a már létrejött polimert egy szűkülő formán keresztültolva érik el az orientált állapotot. Erre a technológiára jellemző, hogy sokkal jobban befolyásolható a nyújtási arány, azonban a fellépő súrlódás miatt megfelelő kenésre van szükség a polimer és a forma között [3].



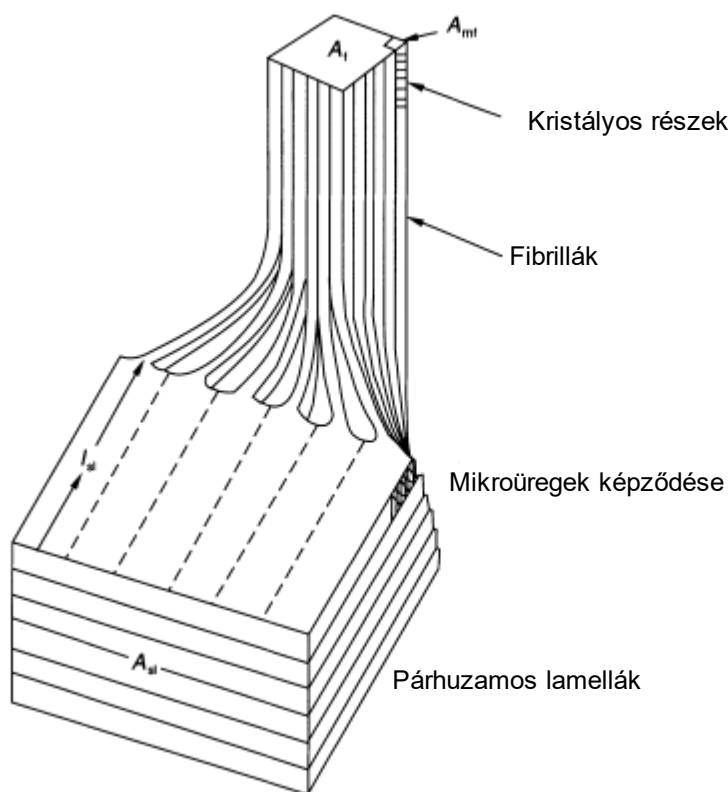
4. ábra: A szilárd állapotú extrúzió [3]

2.1.2. Az orientált polimerek morfológiája

A hajlékony láncú, nem orientált polimerek kristályosodása során lamellák jönnek létre, amiken belül a láncok merőlegesen állnak a felületre. A lamellák kialakulása során a makromolekulák hajtogatva állnak be egymás mögé, ezáltal egy háromdimenziós, vékony réteget hoznak létre. Ezek a lamellák a polimer ömledék túlűtése során keletkeznek és aggregátumokat alkotnak, amiknek a leggyakoribb formái a szferolitok [3]. Mivel a polimerek nem teljesen kristályosodnak ki, a rendezett kristályos részeket rendezetlen amorf részek határolják. Ezt a rojtos micella modellel megfelelően lehet szemléltetni, ahol a kristályos részeket az amorf részek közrefogják, az amorf részek nem a kristályosodás során alakulnak ki, hanem a polimerizáció eredményeképp. Emellett a részben kristályos polimerekben megjelennek a kötőmolekulák, amelyek a krisztallitokon belül, illetve azok között biztosítják a határréteget, így ezektől a molekuláktól függ, hogy milyen a terhelésátadás mértéke a kristályos és amorf részek közt. Megfigyelhető, hogy a nagyobb molekulatömegű polimerek több kötőmolekulát tartalmaznak, emiatt nagyobb szilárdságúak, mint a kisebb molekulatömegű anyagok [5, 16].

Ezekből következik, hogy egy orientált rendszer egymást váltó kristályos és amorf részekből épül fel, a polimer mechanikai tulajdonságai attól függenek, hogy miképp képes a terhelés átvitelére a két rész között, ehhez biztosítani kell a megfelelő kapcsolatot a lamellák között [3]. A nagy szilárdságot a szén-szén kovalens kötés erőssége, illetve az adja, hogy a nyújtott szalagokban a molekulák nyúlása révén a hibahelyek száma csökken [5].

Az orientáció morfológiai hatása hasonló bármilyen orientálható polimerben, illetve bármely technológia hasonló morfológiát eredményez. Először lokálisan megy végbe az alakváltozás (nyakképződés), majd folyamatosan alakulnak át a szferolitok fibrillákká (hosszúkás, nyújtott alakú kristályok) a polimerben. A folyamat során a lamelláris krisztallitok egymásra helyeződnek, így mikrofibrillákat alakítva ki, amelyek némi aggregáció után fibrilláris krisztallitokká alakulnak. Az átalakulás során fellép csavarodás és rétegelcsúszás a lamellák különféle, nyújtás előtti orientációjából adódóan [3]. Ezt a folyamatot mutatja az 5. ábra.



5. ábra: A lamellák átalakulása a nyújtás során [3]

Többféle modell is rendelkezésre áll a kristályszerkezet megértéséhez. Az első modell az aggregátum-modellek, ezek figyelembe veszik az orientáció-eloszlás jelenségét, azonban figyelmen kívül hagyják a kristályos és amorf részek jellegzetességeit. A második modell az úgynevezett Takayangi-modellek, ezek már figyelembe veszik a polimer fázisainak egymással történő kölcsönhatásait, és az orientációt tökéletesnek vagy véletlenszerűnek feltételezik. Más modellek már jóval bonyolultabbak, kompozitmechanikai alapokra épültek. Ilyen modell például a Peterlin-modell [18], amelynek alapja, hogy a fibrillák kisebb méretű fibrillumokból, amik pedig mikrofibrillákból épülnek fel, ezek a mikrofibrillák felváltva tartalmaznak amorf és

kristályos részeket. A modell szerint a mikrofibrillákat kétfajta (laza vagy szoros) kötőmolekulák tartják össze, a szoros kötőmolekulák felelnek a terhelésátadásért. Az orientáció során a kötőmolekulák száma, és ezzel egyenes arányosságban a modulus növekszik, ezt a növekedést a Takayangi-modell alapján számolhatjuk [3].

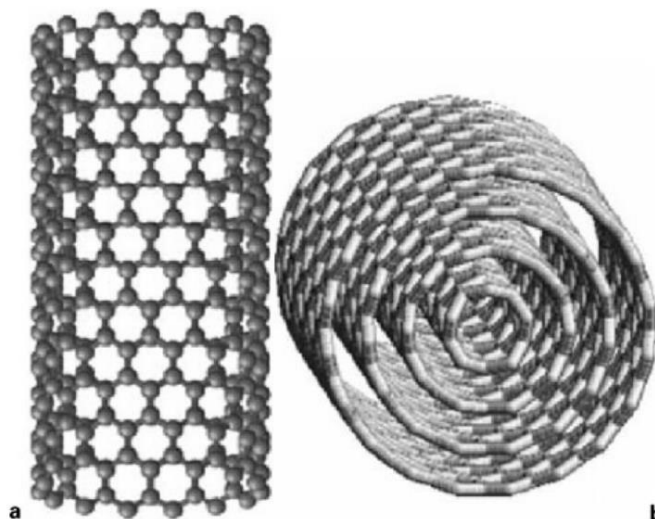
2.2. Nanokompozitok

A nanokompozitok olyan anyagok, amelyekre jellemző, hogy egy folytonos fázisban nanorészecskék (minden olyan részecske, amelynek legalább az egyik jellemző mérete a nanométeres tartományba esik) vannak elosztatva, és ezek hatására az anyag legalább egy fizikai tulajdonsága kedvezően változik [19]. A leggyakoribb felhasználási területük az autópálya, ahol például lámpaburkolatok, szélvédők, vagy gumibroncsok erősítésére használják. Mivel a nanorészecskékre jellemző a nagy fajlagos felület, ezért már kis tömegszázalékú adagolás esetén is képesek jótékony hatásuk kifejtésére. Ilyen jótékony hatás lehet például a szilárdság vagy a modulus növelése anélkül, hogy ridegebb lenne az anyag, a méretstabilitás javítása, a vezetőképesség javítása, az égésgátlás vagy a gázzárás növelése [20].

A legelterjedtebb nanoméretű erősítőanyagok a rétegszilikátok és a szén alapú nanorészecskék. A rétegszilikátok réteges kapcsolódású szilikátok, amelyekben a negatív töltésű szilikát-anion-tetraéderekben elhelyezkedő oxigének összekapcsolódása egy réteget eredményez [20]. Alapvető előnyük, hogy a szilikát-anionok könnyen esnek szét lemezekre, így könnyen eloszthatók szilárd fázisban aggregátumok képződése nélkül. A másik nagy előnyük, hogy képesek a felületi kémiájukat ioncsere révén finomhangolni szerves és szervetlen kationokkal történő reakció során, ezáltal jó kapcsolódás érhető el a polimer mátrixban [21]. A leggyakrabban alkalmazott rétegszilikát a montmorillonit (MMT), amely lemezes felépítésű, negatív töltésű, és erősen hidrophil, szakítószilárdsága a 100 GPa-os tartományban mozog, rugalmassági modulusa 180 és 265 GPa közötti [20,22].

A szén alapú nanorészecskék a szén allotróp módosulataiból épülnek fel: ilyen módosulatok a korom, a nanocsövek, a nanoszálak, valamint a grafén. A korom egy teljesen amorf módosulat, amit a gumiiparban alkalmaznak leggyakrabban [19].

A szén nanocsövek nanométeres átmérővel rendelkező, cső alakú anyagok, amelyeket úgy tudunk elképzelni, mintha egy grafénréteget folytonos csővé tekernénk össze. A grafén a szén egy allotróp módosulata, amely egyetlen, hexagonális rendben elrendeződő szénatomokból felépülő réteg, és ezek a rétegek alkotják a grafitot. Egy ilyen réteg nagyon erős a szén-szén kovalens kötések miatt, ezért egy ilyen rétegből hajtogatott cső rendkívül nagy szakítószilárdsággal és merevséggel bír. A szénrétegek számától függően létezik egyfalú (SWCNT), duplafalú (DWCNT) és többfalú (MWCNT) nanocső. Az egyfalú szén nanocsőnek közel tökéletesnek kell lennie, ezáltal jóval drágább a többfalú nanocsőnél, amelynek a külsején előfordulnak amorf részek is [23].



6. ábra: Egyfalú (a) és többfalú (b) szén nanocsövek felépítése [24]

A szén nanocsövek gyártásának három fő típusa van. A legelső az elektromos ívvel történő gyártás, ahol magas hőmérsékleten grafit rudak között elektromos ívet gyújtunk, ezáltal az egyik rúdon nanocsövek növekednek. Különböző katalizátorokkal (kobalt, nikkelt, vas stb.) elérhető, hogy többfalú és egyfalú nanocsövet létrehozzunk ilyen módszerrel. Egy másik eljárás a lézeres elgőzölögtetés, ahol nagy hőmérsékletű kemencében gőzölögtetünk el nagytisztaságú grafitot, ezáltal tiszta nanocsöveket kapunk. A harmadik fő gyártás a gázfázisú katalitikus bontás (CVD), ahol egy kemencébe kvarccsőn keresztül szénhidrogén-gázt vezetünk. Ez a gáz a csőben elhelyezett fém ionos katalizátor hatására a gáz szén és hidrogén elemekre bomlik, és a katalizátoron elkezdnek növekedni a nanocsövek [20,23].

Nanokompozitok gyártása során a legfontosabb megoldandó feladatunk az aggregátumok (összetapadt nanorészecskék) felbontása és elosztatása, ennek hiányában a nanorészecskék összetapadnak, és gömbszerű hibahelyeket hoznak létre a befoglaló anyagban, ezzel gyengítve azt (az ilyen, aggregátumokban gazdag nanokompozit valójában mikrokompozit). A jó elosztatással tudjuk kihasználni a töltőanyagok nagy fajlagos felületét és jó térkitöltő képességét. Erre többféle módszer is ismert. Ezek közül a legegyszerűbb az ömledékes eljárás, ahol összekeverjük a polimert és a nanorészecskét, majd hőbevitel és nagy nyíróerők (amely megvalósítható belső keverő vagy kétcsigás extruder segítségével) hatására ömledékben elosztatott nanorészecskéket kapunk, amelyet lehűtve megkapjuk a nanokompozitot. Az eljárás előnye az egyszerűsége, hátránya a viszonylag nagy maradék aggregátumok és a nyírás hatására bekövetkező lánc- és nanorészecske-töredezés. Ennél hatékonyabb és bonyolultabb módszer az *in situ* polimerizáció, ahol a monomert keverjük össze a nanorészecskével, majd mérsékelt nyíróerők segítségével elosztatjuk a nanorészecskéket, és az így kapott keveréket polimerizálva kapjuk a nanokompozitot. Ennél még jobb minőséget kaphatunk az oldószeres eljárást alkalmazva [25], amikor a polimerhez oldószerben elkevert nanorészecskét adunk, nyíróerő alkalmazásával homogenizáljuk, majd az oldószer elpárolgása után létrejön a nanokompozit. Ez adja a legjobb elosztatottságot, ugyanakkor a nanorészecskékkel kompatibilis oldatot készíteni nehézkes, illetve az erősítőanyagot ehhez felületkezeltetni is szükséges [20,26,27].

A nanoméretű erősítőanyagok rengeteg innovatív alkalmazást tesznek lehetővé. Ilyen például a vezetőképes polimerek létrehozása, ahol a nagy vezetőképességű szén nanocsövekből hidat képzünk, amelyen az elektronok át tudnak haladni a polimer termék egyik oldaláról a másikra, így megvalósul az elektromos vezetés [28]. Emellett egy másik érdekes alkalmazása a nanorészecskéknek (különösen a montmorillonitnak, de a szén nanocsőre is jellemző) az égésgátlás. Az ilyen nanokompozitokban hamuképződés történik, mivel a nanorészecskék nem éghetők, ezért mikor a hozzájuk kapcsolódó polimer molekulák a hő hatására ömledékké válnak, a nanorészecskék az ömledék tetejére vándorolva elzárják a polimer felületét a környezettől, így gátolva az égés továbbterjedését [29].

A nanokompozitok között egyre jobban terjednek el a polipropilén alapúak, különös tekintettel a szén nanocsővel erősítettek, mivel a PP könnyű feldolgozhatósága elősegíti az ilyen nanokompozitok előállítását. E kompozitokban is különösen fontos a megfelelő homogenitás, a PP és a CNT között létrejövő határfelület nagysága arányos a nanocsövek tulajdonságmódosító hatásával [30]. A PP/CNT nanokompozitok legelterjedtebb előállítási módjai az *in situ* gyártás és az ömledékes eljárás. Mivel a PP a legtöbb szerves oldószerben nehezen oldható, ezért az oldatos keverés nem elterjedt. Az iparban legnagyobb mennyiségben az ömledékes keverés alkalmazott, ugyanis sokkal produktívabb mint az *in situ* polimerizáció, fröccsöntés vagy extrúzió során az alapanyag megömlesztése során történik a keverés [31]. A megfelelő elosztatás érdekében célszerű mesterkeverék formájában bejuttatni a CNT-t a nanokompozitba, jellemzően 10-25 m% CNT tartalmú mesterkeveréket hígítanak fel PP-vel. Ilyen módszerrel csökkenthető az aggregátumok kialakulása, mivel a mesterkeverékek előállítása során már beágyazzuk az erősítőanyagot a mátrixba, így a már meglévő PP/CNT nanokompozitba már sokkal könnyebben hatolnak be a PP makromolekulái [32]. Ehhez megfelelő elosztatottságú mesterkeverékre van szükség, ami leggyakrabban ikercsigás extruderrel készül. A megvalósításra egy módszer az eltérő viszkozitású PP használata, amikor a mesterkeverék előállításához kisebb viszkozitású PP-t használnak, ami a rövidebb molekulák (azaz a kisebb molekulatömeg) miatt jobban elosztatja a CNT-eket [33]. Zhong és társai dolgoztak ki egy érdekes megoldást, ahol a mesterkeverék gyártásakor az ikercsigás extruder kilépési szakaszának közelébe rögzítettek egy ultrahangos keveréshez használt szonotródát, így a már ömledék állapotú PP/CNT keverékben meglévő aggregátumokat a szonotróda által keltett rezgések segítségével szét tudják robbantani [34].

Korábban már több kutatás is vizsgálta a nanorészecskék hatását az orientált polimerekre, különös tekintettel a szén nanocsőét [24] és a rétegszilikátokét [35]. Ilyen nanokompozit szálak először ömledékes szálképzéssel (2.1.1.1 fejezet) készültek, de kezdenek elterjedni a különféle nyújtáson alapuló módszerek is [36]. A nanokompozitok orientációjának az az előnye, hogy a nyújtás során a nanorészecskék is hajlamosak beállni az igénybevétel irányába (annál jobban, minél nagyobb a nyújtási arány), így a polimer molekulák kiegyenesítése mellett ez is tovább erősíti az anyagot [37,38]. Ennek az az oka, hogy ezek a nanokompozitok lényegében modellezhetők blendként is, mivel a nanorészecskék (akárcsak a blendben lévő töltőanyagok) felbonthatók és irányíthatók az áramlással (mind kristályosítás, mind nyújtás során) [39]. Azonban figyelembe kell venni azt is, hogy mekkora mennyiségben adagoljuk a nanorészecskéket ahhoz, hogy ezt a hatást el tudjuk érni: ha túl sok nanorészecskét adagolunk,

akkor a nagyobb valószínűséggel keletkező aggregátumok hibahelyként lépnek fel, így gátolva mind a polimer, mind a nanorészecskék orientációját [37].

2.3. Amorf poli-alfa-olefinek

A polipropilén gyártásánál alkalmazható egyik módszer a Ziegler-Natta féle olefinkatalizátoros megoldás, ahol izotaktikus (iPP) és ataktikus (aPP) PP egyaránt előállítható [40]. Az aPP-alapú vegyületeket fel lehet használni ragasztók alapanyagául [41], vagy nanokompozitok gyártásához, ahol az alacsony olvadási hőmérséklet könnyű feldolgozást és könnyebb eloszthatóságot tesz lehetővé [42]. Felhasználható továbbá önerősített kompozitok gyártásánál, mivel az erősítőanyaghoz képest jelentősen alacsonyabb olvadási hőmérséklet a megfelelő konszolidáció eléréséhez egy szélesebb technológiai ablakot tesz lehetővé [43]. A PP-gyártás fejlődésével lehetővé vált, hogy egyre kevesebb aPP-melléktermék készüljön, azonban az iparnak szüksége volt kontrollált minőségű aPP-re. A Ziegler-Natta katalizátoros polimerizációval ez elérhető, az így előállított aPP-k a poli-alfa-olefinek (PAO). Ezek közül van olyan, amelyik amorf (APAO), de van néhány kristályosítható típus is [44]. A kristályosítható típusok jól használhatók például motorblokkok kenésére, mivel a belőlük előállított nanofluidok (amiben a szilárd nanorészecskék folyadékkal vannak diszpergálva) sokkal jobb hűtadást tesznek lehetővé a kent felületek között mint a hagyományos kenőolajok [45]. Mivel elég rosszak a tulajdonságai ennek a kenőanyagnak, ezért kalcium-karbonát nanorészecskékkel is lehet őket erősíteni, ami nagyobb terhelhetőséget és jobb kopásállóságot biztosít különösképpen hosszú ideig és emelt hőmérsékleten történő terhelés esetén [46]. Az előállításuk során kihasználjuk a módszer regio- és sztereospecifikusságát, ami lehetővé teszi azt, hogy a PP ismétlődő egységében lévő metil (CH_3) oldalcsoport véletlenszerű konfigurációban következzenek egymás után a láncban speciális alkil-alumínium katalizátor alkalmazásával [28, 31].

Az APAO-k felépítésük szerint négy fő csoportba sorolhatók: homopolimer (propilénből), propilén-etilén kopolimer, propilén-1-butén kopolimer, etilén-propilén-1-butén terpolimer. Mivel az APAO-kban nincsenek hidrogénkötések, ezért a szakítószilárdságuk az átlagos molekulatömegtől függ. Az APAO-k számos előnnyel rendelkeznek: mivel propilén-alapúak, ezért rendkívül jó a kémiai ellenállóképességük; a kis molekulatömegük miatt a feldolgozhatóságuk kiváló; a kis sűrűségük mellett pedig kiváló adhézió és kohézióképességük van, valamint jó gázzárók is. Mindezek mellett korlátjuk az igen rossz szakítószilárdságuk. Leggyakrabban ragasztóként használhatók fel: szilárd állapotban nem túl ragadósak, azonban a hőmérséklet emelésével adhézió által nagyon könnyen tudják a ragasztást megvalósítani. Ehhez arra van szükség, hogy kompatibilis anyagokkal keverjük őket, ilyen például a módosított precipitációs PP vagy különféle paraffinok. A keverés történhet kádban, statikusan, extruderben vagy oldatban [41].

Korábban már történtek kísérletek arra, hogy az APAO-ból és PP-ből képzett blendeket orientáljanak. Itt kimutatták, hogy már pár százaléknyi ataktikus PP is segít a nyújthatóságban, nagymértékű növekedés tapasztalható a szakadási nyúlásban. Ennek az az oka, hogy az amorf aPP inkompatibilis az iPP kristályos részével, ezáltal a kristallitok határain koncentrálnak. Emiatt csökkenti a makromolekulák közötti kölcsönhatásokat, így azok mozgékonyságát

elősegíti, ezáltal a molekulaláncok jóval könnyebben állnak be a nyújtás irányába és kevesebb hiba marad befagyva a szalagokban [7].

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

3.1. Felhasznált alapanyagok

3.1.1. *Polipropilén*

A kutatás során TIPPLEN-H681F (MOL Petrolkémia, Tiszaújváros) extrúziós típusú homopolipropilént használtam fel, amelynek folyásindexe 1,7 g/10 perc (230 °C/2,16 kg), húzószilárdsága 36 MPa (gyártó által megadott adatok).

3.1.2. *Amorf poli-alfa-olefin*

Az APAO/PP blendékbe két formában kevertem be az APAO-t: granulátumként és víz alapú diszperzióként, így meg tudtam figyelni, hogy milyen hatással van a forma a kialakuló szerkezetre.

3.1.2.1. *Vestoplast granulátum*

Granulátumként Vestoplast 792 (VP 792) és Vestoplast 888 (VP 888) (Evonik Industries AG, Essen, Németország) anyagokat használtam fel. A Vestoplast 792 átlagos tömegszerinti molekulatömege 118000 g/mol, húzószilárdsága 5,8 MPa; A Vestoplast 888 átlagos tömegszerinti molekulatömege 104000 g/mol, húzószilárdsága 2,5 MPa. Emellett a két anyag között felépítésbeli különbség is van, a VP 888 tartalmaz PP homopolimer láncokat is.

3.1.2.2. *Vestoplast diszperzió*

Víz alapú diszperzióként a Vestoplast W-1750 (VP W1750) terméket használtam fel, amelynek APAO-tartalma 48%, viszkozitása 450 ± 200 mPa·s. A diszpergált APAO tartalom tulajdonságai nem ismertek, ezeket kiszárítás után én mértem ki.

3.1.3. *Szén nanocső*

A nanokompozitok erősítőanyagaként Nanocyl NC7000 többfalú szén nanocsövet (Nanocyl SA, Sambreville, Belgium) használtam.

3.2. Feldolgozási technológiák

3.2.1. *Vákuum szárítószekrény*

A diszperzióban lévő APAO tulajdonságainak vizsgálatához szükségem volt kiszárított próbatestekre, amelyeken már tudtam szakítóvizsgálatot, DSC, FTIR és reometriai vizsgálatot végezni. Ezeket a próbatesteket egy Vacuubrand MZ 2C NT (Vacuubrand, Wertheim,

Németország) vákuumszivattyúval felszerelt Binder VD 53 (Binder, Tuttlingen, Németország) vákuum szárítószekrényben szárítottam ki. A szárítás egy szilikonformában történt, 60 °C hőmérsékleten, 0,6 bar nyomáson, 2 nap alatt.

3.2.2. Ultrahangos homogenizáló

Az 5 m% CNT-tartalmú VP W1705/CNT keverékekben kulcsfontosságú a nanocsövek megfelelő eloszlottsága. Ezt egy Bandelin Sonopuls 4200 HD (BANDELIN electronic GmbH & Co. KG (Berlin, Németország), frekvencia: 20 kHz) ultrahangos homogenizálót használtam, 50 W-os ultrahangteljesítménnyel. A keverés során a nagyfrekvenciájú ultrahang felbontja a kialakuló nanocső-aggregátumokat, így a keverék homogenitása javítható.

3.2.3. Kiszárított APAO-CNT keverék készítése

Az elkészített és homogenizált VP W1705/CNT keverékeket Venticell LSIS-B2V/VC55 (MMM Group (Monroe, USA)) szárítószekrényben, 80 °C hőmérsékleten szárítottam két napig.

3.2.4. Belső keverő

A PP/APAO/MWCNT keverékekben fontos volt a gyártás előtt megvizsgálni, hogyan sikerült eloszlítani a nanocsöveket a keverékben. Ehhez kis mennyiségben, Barbender Plasti-Corder (Brabender GmbH & Co. KG (Duisburg, Németország)) belső keverőn állítottam elő 40 g tömegű keverékeket, majd egy Teach-Line Platen Press 200E hidraulikus préssel (Dr. Collin GmbH (München, Németország)) lemezeket készítettem belőlük. A keveréshez Roller-típusú keverőelemet használtam, a keverés 175 °C-os hőmérsékleten, 40 1/perc-es fordulatszámmal történt. A belső keverőn előállított keverékek nanocsőtartalma 0,75 m% volt.

3.2.5. Ikercsigás extruder

A fóliagyártáshoz használt keveréket Labtech Engineering LTE 26-44 (Labtech Engineering, Samutprakarn, Thaiföld) ikercsigás extruderen készítettem el, majd az így készült extrudátumot Labtech Engineering LZ-120/VS (Labtech Engineering, Samutprakarn, Thaiföld) granulálóegységgel daráltam le.

Az extruderrel készítettem kiszárított VP W1705/CNT felhasználásával PP/APAO/CNT keverékeket, 0,5 m% és 0,25 m% CNT-tartalommal, a keverékek APAO-tartalma 9,5 m%, illetve 9,75 m% volt. Emellett referenciaként készítettem PP/VP 792 keveréket 10 m%-os VP-tartalommal, illetve referenciaként készítettem tiszta PP-ből regranulátumot az azonos hőterhelés végett.

3.2.6. Fóliagyártósor

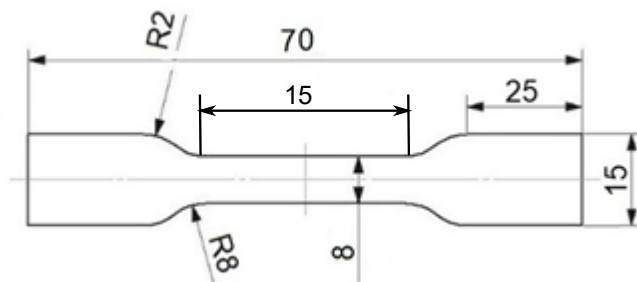
Az ikercsigás extruderen elkészített granulátumokból Labtech LCR 300 síkfólia gyártósoron Labtech 25-30C extruderrel (Labtech Engineering Co., Ltd. (Thaiföld, Samutprakarn)) síkfóliát gyártottam. A gyártáshoz 210 °C-os szerszámot használtam, az elhúzó henger hőmérséklete 80 °C, az elhúzási sebesség a minél kisebb mértékű orientáció elérése miatt 0,8 1/perc volt.

3.2.7. Fóliák nyújtása

A fóliák nyújtását Zwick Z250 szakítógéppel (Zwick (Ulm, Németország), terhelhetőség: 250 kN) végeztem, 130 °C-on, $\lambda=22$ -es nyújtási aránnyal. A nyújtáshoz szükséges hőt a szakítógéphez tartozó szigetelt hőkamrával biztosítottam.

A nyújtás előtt a síkfóliákat 80 °C-on, 30 percig hőkezelttem, hogy a síkfóliagyártás során elért orientációt megszüntessem, így minden minta teljesen orientálatlan állapotba kerüljön.

A nyújtás során módosított piskóta próbatesteket (7. ábra) fogtam be 20 mm-es befogási hosszal, majd 600 m/perces sebességgel nyújtottam egy tengely mentén, így megközelítve az iparban használatos folytonos gyártástechnológiát.



7. ábra: A nyújtásra használt próbatest geometriája

3.3. Vizsgálati módszerek

3.3.1. Differenciálpáztázó kalorimetria

A differenciálpáztázó kalorimetria (DSC) mérés célja a polimerek fizikai átalakulásának nyomon követése és a kristályosság vizsgálata, így az orientáció kristályszerkezetre gyakorolt hatását, valamint az APAO morfológiai tulajdonságait lehet ilyen módon meghatározni. A mérést TA Instruments Q2000 (New Castle (USA)) berendezésen végeztem, a szalagokat -40 és 210 °C között, 10 °C/perc fűtési sebesség mellett, egyszeres felfűtési ciklussal; az APAO-t -60 és 200 °C között, 10 °C/perc fűtési sebességgel, fűt-hűt-fűt ciklussal. A mért görbe alapján leolvasható a minta kristályolvadási hőmérséklete, valamint a mért adatokból, a (2) összefüggés szerint számolható a minta kristályos részaránya:

$$X = \frac{\Delta h_m}{\Delta h_m^0} \cdot 100, \quad (2)$$

ahol X a kristályos részarány (%), Δh_m a minta fajlagos olvadási entalpiája a DSC-görbe alapján (J/g), Δh_m^0 a 100%-ban kristályos polipropilén fajlagos olvadási entalpiája (szakirodalmi adatok alapján 207 J/g [48]). Mivel a fejlesztett blendben és nanokompozitokban lévő adalékanyagok (az APAO (Vestoplast 792) és a CNT) nem képesek kristályosodásra, ezért a kristályolvadási entalpiát fajlagosítani kell a kopolimer és nanokompozit PP-tartalmára. Mivel minden keverék 90 %-a PP, a fajlagos kristályolvadási entalpia ($\Delta h_m'$) a következőképpen adódik:

$$\Delta h_m' = \frac{\Delta h_m}{0,9}. \quad (3)$$

A PP-tartalomra vonatkoztatott valós kristályos részarány ezek után a (2) képlet segítségével számolható.

3.3.2. *Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópia*

A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) során a minta és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatását mérjük. A mérés során az infravörös fényt elnyelve az anyagban lévő kötések rezegni kezdenek és megváltozik az energiaszintjük. Ez a megváltozás minden kötésnél egyedi, így ezt detektálva felismerjük az anyagban lévő kötések, ezáltal adatbázisok használatával egy ismeretlen mintát azonosítani tudunk.

A mérés célja a kiszárított APAO-diszperzió és a granulátumként kapható APAO-k egymással való összehasonlítása. Ehhez egy Bruker Tensor II (Billerica, Amerikai Egyesült Államok,) FTIR-készüléket használtam a hozzá tartozó alapanyag-adatbázissal. A méréshez a granulátumokból (VP 792 és VP 888) használtam egyet-egyet, a kiszárított diszperzióból pedig egy szakításra nem használt próbatestet.

3.3.3. *Rotációs Reométer*

A reológiai vizsgálatok célja az volt, hogy összevessem a kiszárított APAO-diszperzió viselkedését ömledékállapotban a vele leginkább azonos granulátum alapú APAO-val, ami a Vestoplast 792 volt (a 4.1 fejezetben ezt részletesen indoklom). Emellett cél volt a kiszárított diszperzió viszkozitásának megmérése is, ugyanis a gyártó ezt az adatot nem bocsátotta rendelkezésre.

A méréshez egy TA Instruments AR 2000 (New Castle (USA)) reométert használtam, oszcillációs üzemmódban, 25 mm átmérőjű fémlapok között, 190 °C hőmérsékleten. A mérés eredménye a komplex viszkozitás a frekvencia függvényében, amiből következtethetünk az anyag reológiai tulajdonságaira.

3.3.4. *Pásztázó elektronmikroszkópia*

A pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) során a vékony aranyréteggel vezetővé tett polimer minta felületét tudjuk egy pásztázó elektronsugárral leképezni, így a minta felületéről

topográfiai információt nyerhetünk. A hagyományos fénymikroszkópokkal szemben ennek a mikroszkóppal sokkal nagyobb nagyítás, és jobb mélységélesség érhető el.

A vizsgálat célja a belső keverőben elkészített keverékek morfológiáját elemezni tudjam, megvizsgáljam, hogy az egyes keverékeknél mennyire sikerült elosztatni a nanocsöveket, mennyire sikerült az aggregálódást elkerülni. Ehhez egy JEOL JSM 6380LA (Jeol Ltd., Japán, Tokió) pásztázó elektronmikroszkópot használtam, és 10000-szeres és 20000-szeres nagyításokkal készítettem képeket a folyékony nitrogénbe mártott, kriogén módon eltört minták töretfelületéről.

3.3.5. Szakítóvizsgálat

A dolgozat elkészítéséhez háromféle szakítóvizsgálatot végeztem: a kiszáritott APAO-diszperzió, az extrudált fóliák és a nyújtott szalagokon.

A kiszáritott APAO-diszperzió végzett szakítóvizsgálat célja a kiszáritott diszperzió szakítószilárdságának meghatározása, a granulátum alapú APAO-k tulajdonságaival való összehasonlítása. A mérést Zwick Z005 szakítógépen végeztem (Zwick (Ulm, Németország), terhelhetőség: 5 kN) 200 mm/perc szakítási sebesség mellett, a próbatestek nyúlását a szakítógép keresztfejének elmozdulásával mértem.

A szakítószilárdság a (4) összefüggésből adódik:

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A_0}, \quad (4)$$

ahol σ_m a legnagyobb erőhöz tartozó szilárdság (MPa), F_m a legnagyobb mért erő (kN), A_0 a próbatest eredeti keresztmetszete (mm²).

A szakadási nyúlás a (5) összefüggésből adódik:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100, \quad (5)$$

ahol ε a próbatest relatív nyúlása (%), L a próbatest hossza a mérés során (mm), L_0 a próbatest kezdeti hossza (mm).

A vizsgálatokat szobahőmérsékleten végeztem, szabványos piskóta alakú szakító próbatesteken, 100 mm-es befogási hosszal.

Az extrudált fóliák szakítóvizsgálatának célja a nanokompozitok szakítószilárdságának meghatározása. A mérést Zwick Z005 szakítógépen végeztem (Zwick (Ulm, Németország), terhelhetőség: 5 kN) 20 mm-es befogási hossz 20 mm/perces szakítási sebesség mellett, szobahőmérsékleten, a próbatestek nyúlását a szakítógép keresztfejének elmozdulásával mértem. A szakításhoz módosított piskóta alakú próbatesteket használtam (7. ábra). A szakítószilárdság a (4), a szakadási nyúlás a (5) összefüggésből adódik.

A szalagszakítóvizsgálat célja a szalagok szakítószilárdságának meghatározása. A mérést Zwick Z005 szakítógépen végeztem (Zwick (Ulm, Németország), terhelhetőség: 5 kN) 40 mm-es befogási hossz 20 mm/perces szakítási sebesség mellett, szobahőmérsékleten, az elmozdulásokat a szakítógép keresztfejének elmozdulásával mértem. A szakításhoz használt

100 mm hosszú szalagokat a megnyújtott fóliák legjobban orientált részéből vágtam ki. A szakítászilárdság a (4) , a szakadási nyúlás a (5) összefüggésből adódik.

A szakítás során mért erő-elmozdulás görbe alatti terület a szakítási munkát adja ki, egységnyi keresztmetszetre fajlagosítva kapjuk a fajlagos szakítási munkát.

3.3.6. Fajlagos nyújtási munka meghatározása

A fajlagos nyújtási munka az egységnyi keresztmetszetű fólia nyújthatóságát jellemző mennyiség, mértékegysége J/mm^2 . Minél nagyobb ez az érték, a fólia annál nehezebben nyújtható. Ezt az értéket a nyújtás során felvett erő-elmozdulás diagram alatti területének fajlagosításával kaptam.

3.3.7. Fénymikroszkópia

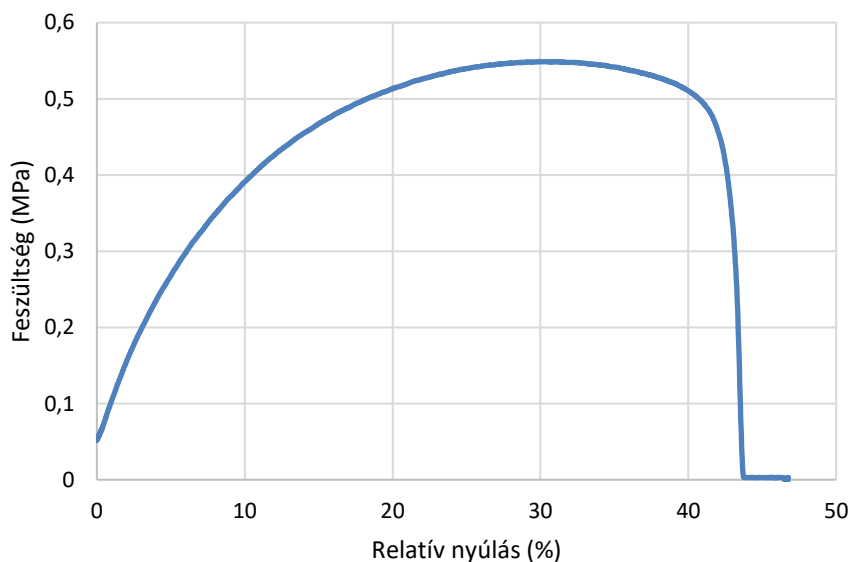
A nyújtott szalagok szélességét Keyence VHX-5000 (KEYENCE Corporation, Mechelen, Belgium) mértem le, illetve ezzel a fénymikroszkóppal készítettem róluk felvételeket különféle nagyításokon.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. APAO-diszperzió tulajdonságai

4.1.1. Szakítóvizsgálat

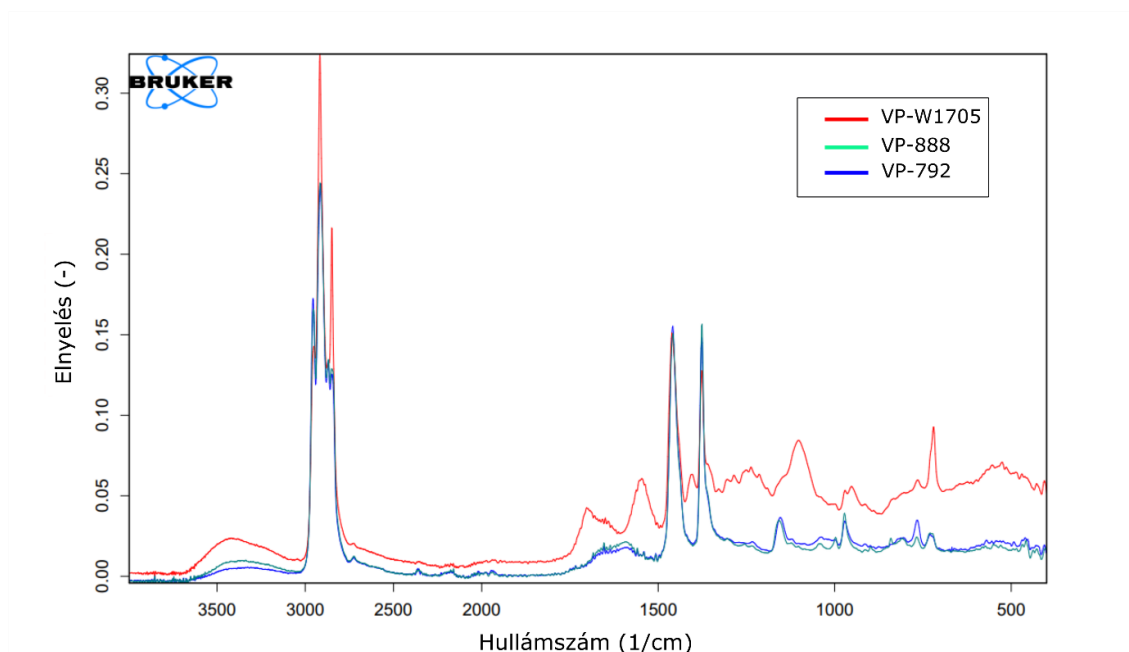
A kiszáritott APAO-diszperzió a jellemző szakítógörbe (8. ábra) alapján lágy, „gumiszerű” viselkedést mutat, nagy szakadási nyúlással és kis húzószilárdsággal. A húzószilárdság $0,55 \pm 0,03$ MPa, a szakadási nyúlás $29,27 \pm 1,88\%$ volt. A Vestoplast APAO-k technikai adatlapjaival összevetve látható, hogy a kiszáritott diszperzió húzószilárdsága kevéssel, szakadási nyúlása jelentősen elmarad a granulátumként árult verziókhöz képest. Ennek oka lehet, hogy a vákuumos kemencében történő szárítás ellenére is maradhatott a rendszerben hibahelyként funkcionáló levegő, illetve az eltérő felhasználási móddal vagy a diszpergálószeres jelenlétével is magyarázható az eltérés.



8. ábra: A kiszáritott APAO-diszperzióra jellemző szakítógörbe

4.1.2. FTIR-vizsgálat

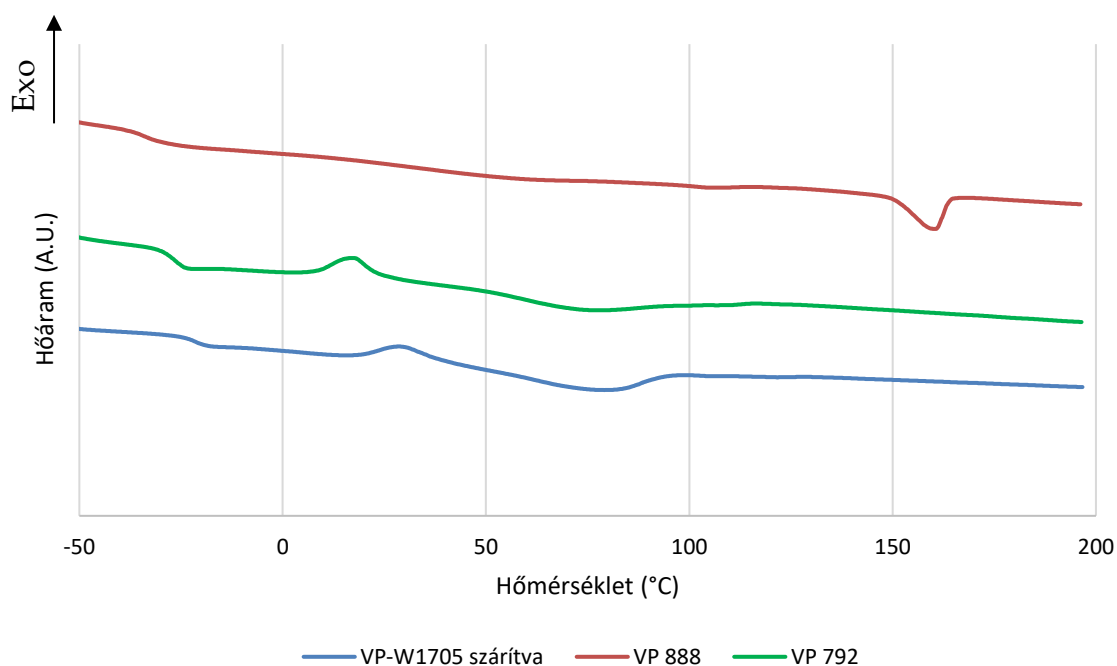
Az FTIR-spektrumokon (9. ábra) jól látható, hogy a kiszáritott diszperzióhoz és a granulátumokhoz tartozó spektrumok elkülönülnek egymástól. Néhány csúcs megegyezik, azonban a kiszáritott diszperzióhoz tartozó görbe 2000 $1/\text{cm}$ alatt elválk a másik két anyaghoz tartozó görbétől, és több olyan kiemelkedés is megfigyelhető, ami a két granulátumos APAO-nál nem. Ennek oka valószínűleg az esetlegesen bent maradt levegő, víz, szennyeződések, illetve az APAO és a víz megfelelő keveredését biztosító diszpergálószeres jelenléte.



9. ábra: Az FTIR-spektrum

4.1.3. DSC-vizsgálat

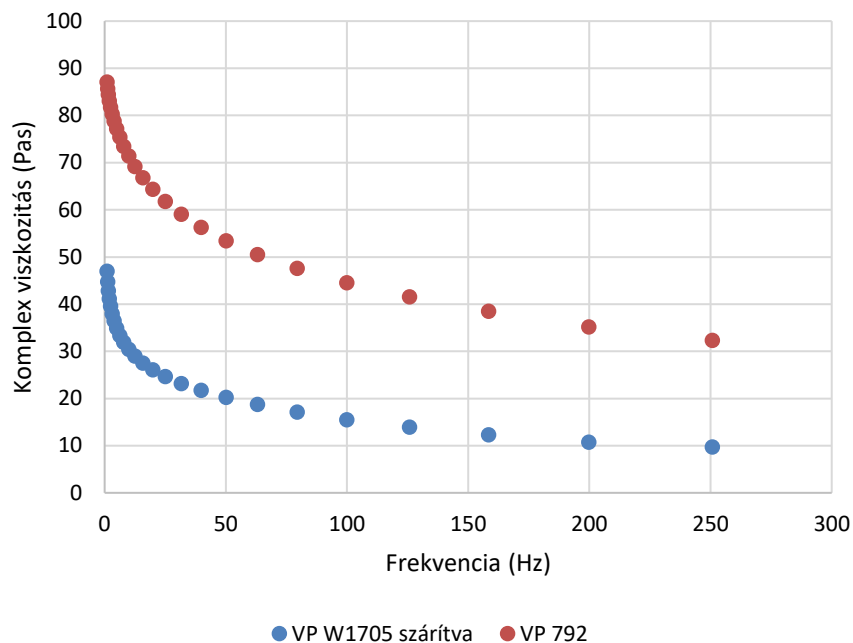
A DSC-görbéket a 10. ábra mutatja. Látható, hogy csak a Vestoplast 888 mutat kristályos jelleget, a kiszáritott diszperzió azonban teljesen amorf. A kiszáritott diszperzió görbéje hasonlóságot mutat a Vestoplast 792-ével, annyi különbséggel, hogy a diszperzióhoz tartozó görbe el van tolva. Ezt okozhatják a diszperzióhoz kevert kompatibilizálószerke, illetve az esetlegesen bent maradó víz. A görbén emellett megfigyelhető 100 °C alatt egy kisebb endoterm lépcső: ez jelzi, hogy valamekkora mennyiségű nedvesség távozott a rendszerből, így valóban megalapozott az a sejtés, hogy a rendszerben maradt nedvesség miatt rosszabbak a szilárdsági mutatói a kiszáritott diszperciónak.



10. ábra: A vizsgált anyagok DSC-görbéi

4.1.4. Reológiai vizsgálat

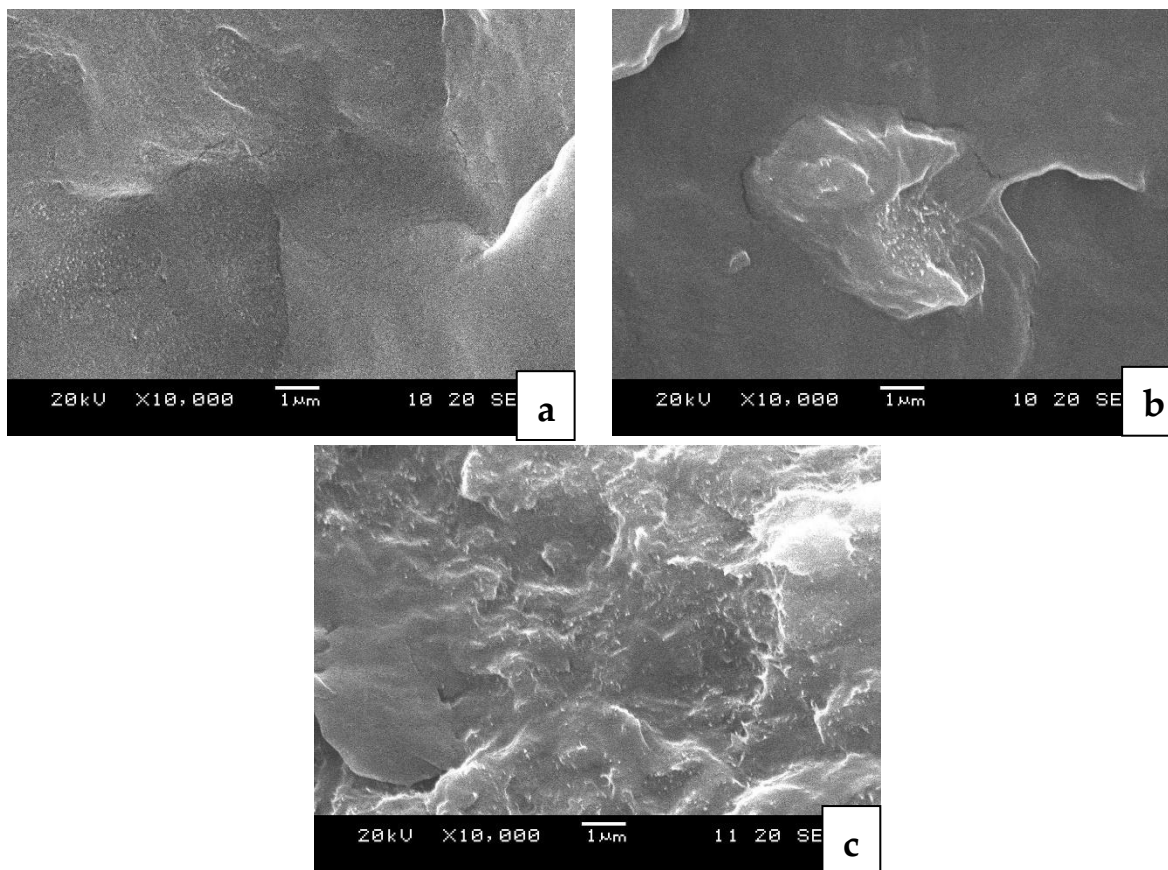
A reológiai vizsgálatok eredményeül kapott komplex viszkozitás-függvényt a 11. ábra mutatja. Jól látható, hogy a két anyag itt is hasonlóságot mutat egymással, ugyanakkor a kiszáritott diszperzió viszkozitása végig jóval kisebb, mint a granulátum formájú APAO-é. Ennek az lehet az oka, hogy ennek az APAO-nak nagyobb az átlagos molekulatömege, mint a granulátum formájúnak, ezt a jövőben ilyen irányú mérésekkel (például géelpermeációs kromatográfiával) igazolni lehet. Emellett az FTIR-spektrumon (9. ábra) látható eltérő molekulaszervezet is indokolhatja ezt a különbséget.



11. ábra: A különböző APAO-k viszkozitása a frekvencia függvényében

4.2. A keverékek minősítése

A nanokompozitok egyik kritikus kérdése, hogy mennyire tudjuk elosztatni a mátrixban a nanoméretű erősítőanyagokat, ugyanis csak a homogén keverékek esetében képesek az erősítőanyagok kifejteni jótékony hatásukat. A megfelelő elosztatottság elérésének érdekében az APAO többféle bevitelével próbálkoztam: készítettem keverékeket, ahol az APAO granulátumként kerül a rendszerbe (Vestoplast 792 és Vestoplast 888); ahol az APAO vizes diszperziójában oszlattam el a vízben diszpergált nanocsöveket, majd ezt a vizes keveréket adtam hozzá a PP-hez, valamint készült olyan keverék is, amiben az APAO-diszperzió és a vízben diszpergált nanocsövek keverékét kiszárítottam, és ezt a kiszárított keveréket kevertem a PP-hez. A pásztázó elektronmikroszkópos képekről (12. ábra) jól látható, hogy az APAO bevitele hogyan befolyásolta a homogenitást. A képek a 0,75 m% CNT-tartalmú, belső keverőben készült keverékekről készültek, mivel a nagyobb nanocső-tartalommal nagyobb aggregátum-képződés jár, így ha egy keverék ekkora mennyiségű nanocsővel megfelelően homogén, akkor feltehetőleg a kisebb tömegszázalékok esetén is fennáll ez a homogenitás.



12. ábra: Elektronmikroszkópos felvételek a PP/APAO/CNT keverékekről (a: az APAO granulátumként, b: az APAO vizes diszperzióként, c: az APAO kiszáritott vizes diszperzióként bekeverve)

A felvételeken megfigyelhető, hogy a granulátum formájú APAO alkalmazásakor (12. ábra/a) nagymértékű aggregátumképződés játszódott le, nem sikerült a nanocsöveket megfelelően eloszlatni. Ennek az lehet az oka, hogy a már szilárdan is ragadós állagú APAO összefogta a nanocsöveket, így nagyméretű aggregátumok jöttek létre. Ezeket az aggregátumokat jobban fel tudtam bontani a vizes APAO-diszperzió használatával (12. ábra/b). Látható a felvételen, hogy még mindig jelentős az agglomerátumképződési hajlam, de néhány nanocsövet már sikerült ebből az agglomerátumból kiszedni. Ennek oka feltehetően az, hogy a vizes keverékben a keveredés során felszabaduló gőz valamekkora mértékben túlnyomás segítségével szét tudja „robbantani” az aggregátumokat. A legjobb homogenitást azonban akkor értem el, ha a kiszáritott vizes keveréket adtam a PP-hez (12. ábra). E felvételen megfigyelhető a nanocsövek kiváló eloszlatottsága, nem láthatóak aggregátumok. Látható, hogy az eloszlatottság itt sem tökéletes, ugyanis megfigyelhetők itt is olyan részek, ahová egyáltalán nem kerültek nanocsövek. Ennek a jobb homogenitásnak az oka feltehetően az, hogy a vizes keverék kiszáritása során a nanocsövek jóval hosszabb ideig voltak kitéve a keletkező gőznek, így az aggregátumok felbontása sokkal jobban sikerült ilyen módon.

A homogenitásbeli különbségek szabad szemmel is megfigyelhetők a granulátum és diszperzió alapú keverékek között, ezt a különbséget mutatja a 13. ábra, ahol egy fehér lap előtt fényképeztem le a lemezeket. Jól látható, hogy míg a granulátum alapú keverékek szinte áttetszők és szabad szemmel is láthatók benne az aggregátumok, addig a diszperzió alapú keverékek sokkal homogénebbek, és teljesen fekete színűek.



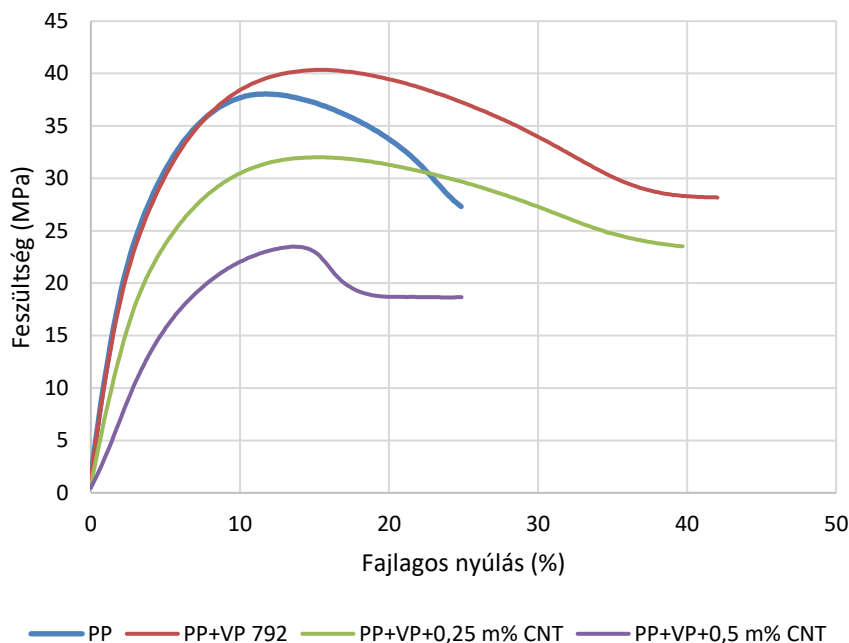
13. ábra: A különböző formájú APAO hatása a homogenitásra (bal oldal: granulátum, jobb oldal: kiszáritott diszperzió)

A fentebb látható eredmények alapján elmondható, hogy a legjobb homogenitás a kiszáritott VP W1705/CNT keverékkel érhető el, így a továbbiakban ezt a módszert alkalmaztam, az eredmények értékelésekor nem jelölöm külön a szárított APAO/CNT keveréket. Az alkalmazott CNT mennyiség (0,75 m%) hatására a lemezek merevsége érezhetően jelentősen megnőtt, így a szakirodalom mélyebb áttekintése és a tanszéki korábbi tapasztalatok miatt a nyújtandó fóliákban 0,5 m%-ra, illetve 0,25 m%-ra csökkentettem a CNT tartalmat. Emellett az elektronmikroszkópos felvételekből az is leszűrhető, hogy bár a kiszáritott keverékkel jó homogenitást sikerült elérnem, ekkora mennyiségű nanocső alkalmazása esetén jóval gyakoribb az aggregátumképződés, mint kisebb tömegszázalékoknál.

4.3. Síkfóliák előállítása és nyújtása

4.3.1. A nyújtatlan fóliák szakítóvizsgálata

Az alapanyagok szakítógörbéit a 14. ábra mutatja, a szilárdsági adatokat az 1. táblázat tartalmazza. Látható, hogy az APAO megnöveli a szakadási nyúlást, ugyanakkor mivel a PP-molekulák mozgását könnyíti, a maximális feszültséget is javítani tudja. Megfigyelhető emellett az is, hogy orientálatlan állapotban a nanocső-tartalommal növelésével csökken a maximális feszültség. Ennek az lehet az oka, hogy a vizsgálat során a nanocsövek nem tudták felvenni a terhelés irányát, illetve a nagyobb nanocső-tartalmú kompozitokban sokkal valószínűbb a hibahelyként funkcionáló aggregátumok kialakulása. Ugyanez a tendencia figyelhető meg a fajlagos szakítási munkában is, az APAO növelte, a CNT pedig csökkentette az értékeket.



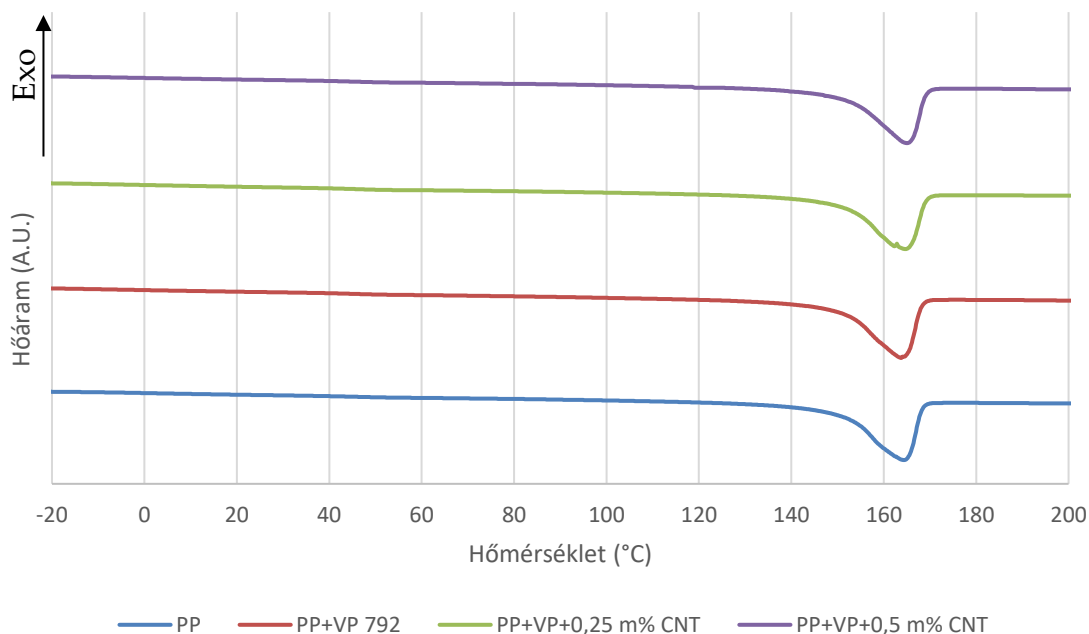
14. ábra: A nyújtatlan fóliákra jellemző szakítógörbék

Alapanyag	Maximális feszültség (MPa)	Szakadási nyúlás (%)	Fajlagos szakítási munka (J/mm ²)
PP	36,64 ± 5,40	24,93 ± 4,56	4,49 ± 1,07
PP+VP 792	39,75 ± 0,66	39,98 ± 2,80	7,86 ± 1,57
PP+VP+0,25 m% CNT	32,49 ± 2,08	40,57 ± 7,76	6,81 ± 1,97
PP+VP+0,5 m% CNT	25,19 ± 2,02	25,32 ± 6,94	3,32 ± 0,89

1. táblázat: A nyújtatlan fóliák szilárdsági adatai

4.3.2. A nyújtatlan fóliák DSC-vizsgálata

A nyújtatlan fóliák DSC-görbéit mutatja a 15. ábra, az eredményeket a 2. táblázat tartalmazza. A kristályossági jellemzőkből látható, hogy a tiszta PP-hez képest az APAO hozzáadásával csökkent a kristályolvadási hőmérséklet, azonban a PP-fázis kristályos részaránya növekedett. Ez azzal magyarázható, hogy az amorf poli-alfa-olefin a PP amorf fázisaiban helyezkedik el, a jóval alacsonyabb olvadási hőmérsékletű APAO-rész csökkenti a kristályolvadási hőmérsékletet is; azonban a kismolekulájú APAO könnyíti a PP-részek mozgását, ezáltal jobban képes rendeződni, kristályosodni a PP. Emellett az is megfigyelhető, hogy a nanocső-tartalommal csekély mértékben növekszik mindkét jellemző. Ennek az lehet az oka, hogy a kompaundálás során a nanocsövek extra kristálygócokként funkcionáltak, több kristály tudott növekedni; vagy kialakult egyfajta transzkristályos rendszer, a nanocsövek felületéről elindult arra merőlegesen a szferolitképződés.



15. ábra: A nyújtatlan fóliákhoz tartozó DSC-görbék

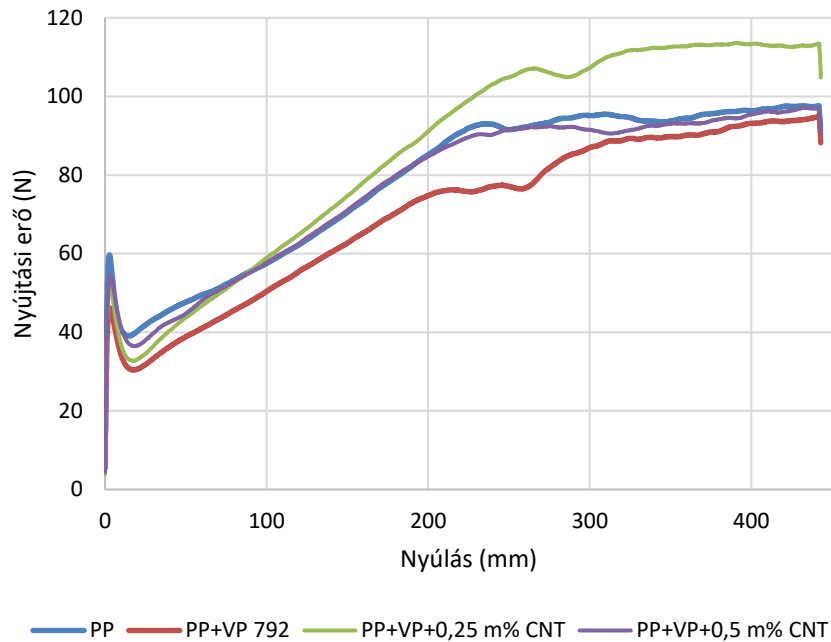
Alapanyag	Kristályolvadási hőmérséklet (°C)	PP-fázis kristályos részaránya (%)
PP	164,4	40,9
PP+VP 792	163,8	41,1
PP+VP+0,25 m% CNT	164,7	41,3
PP+VP+0,5 m% CNT	165,1	41,4

2. táblázat: A nyújtatlan fóliák kristályossági jellemzői

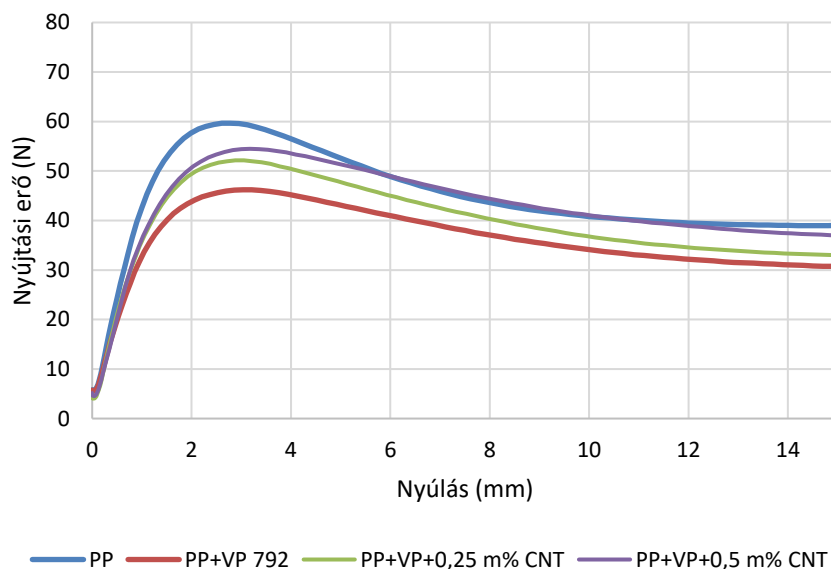
4.3.3. Nyújthatóság vizsgálata

A nyújtási diagramokat a 16. ábra, a fajlagos nyújtási munkákat a 3. táblázat tartalmazza. A diagramokon látható, hogy a 0,25 m% CNT-tartalmú nanokompozit nyújtási görbéje eltér a többitől, amit a hozzá tartozó fajlagos nyújtási munka kiugró értéke is jelez (ezt az eltérést indokolja az is, hogy ezek a nanokompozitok vastagabbak lettek, mint a többi síkfólia). Ez a várakozásoknak ellent mond, ugyanis az feltételezhető, hogy a nanocső-tartalommal egyenes arányosságban nehezedik meg a nyújtás, azonban itt az látható, hogy a kétszer annyi nanocsövet tartalmazó nanokompozitok nyújtási munkája kisebb. Ennek az az oka, hogy a több nanocsövet tartalmazó nanokompozitokban szabad szemmel láthatóan több aggregátum jelentkezett, a síkfólia sok helyen kidudorodott ezektől az APAO-CNT mikrokompozitoktól. Ez a jelenség a 0,25 m% CNT-tartalomnál nem jelentkezett, ott jobb homogenitást értem el. A nyújtás során a jobban elosztatott nanocsöveket sokkal hatékonyabban lehetett orientálni, ennek az orientációnak pedig a munkaigénye nagyobb, mint az aggregátumok mozgatásáé, ezáltal lehetséges az, hogy a kisebb CNT-tartalmú nanokompozitok fajlagos nyújtási munkája nagyobb. Emellett jól megfigyelhető, hogy az amorf fázisban elhelyezkedő, kismolekulájú APAO valóban könnyíti a PP-molekulák mozgását, jelentős csökkenés érhető el a PP fajlagos

nyújtási munkájához képest. Ez a jelenség még CNT hozzáadása után is fennáll, látható, hogy a tiszta PP fajlagos nyújtási munkája a legnagyobb. Ennek vélhetően az az oka, hogy a tiszta PP-hez tartozó görbe felfutási szakaszán (17. ábra) való átjutás jóval nagyobb munkaigényű, mint a többi anyagnál, azaz a tiszta PP merevebb a többi anyagnál.



16. ábra: A különböző anyagokra jellemző nyújtási görbék



17. ábra: A nyújtási görbe kezdeti szakasza

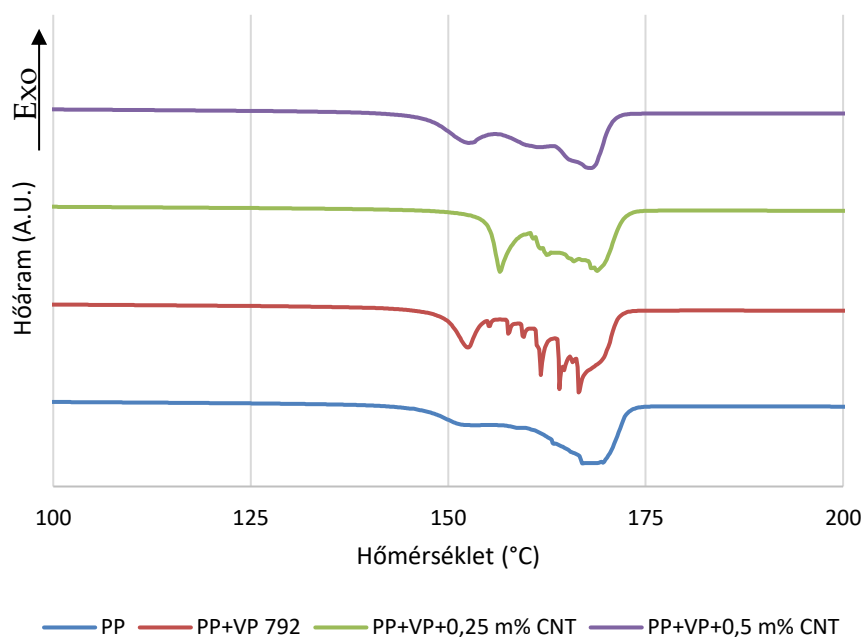
Anyag	PP	PP+VP 792	PP+VP+0,25 m% CNT	PP+VP+0,5 m% CNT
Fajlagos nyújtási munka (J/mm ²)	26,82 ± 1,87	22,39 ± 1,17	22,20 ± 2,87	19,66 ± 1,64

3. táblázat: Az egyes anyagokra jellemző fajlagos nyújtási munka

4.3.4. Nyújtott szalagok vizsgálata

4.3.4.1. DSC

Az orientált szalagokhoz tartozó DSC-vizsgálatok eredményeit a 18. ábra és a 4. táblázat tartalmazza. Jól látható, hogy az orientáció jelentősen megnövelte a szalagok kristályos részarányát és a kristályolvadási hőmérsékletét is a molekulaláncok kiegyenesedése miatt. Az orientálatlan mintákhoz hasonlóan itt is észrevehető, hogy a kismolekulájú APAO könnyíti a PP-molekulák mozgását, így a PP-fázis kristályos részaránya ugrásszerűen növekedett az APAO hozzáadása után. Ez a mozgékonyság észrevehető a DSC-görbén is, a hőáram ingadozása arra utal, hogy a kristályolvadás után a nagyfokú mozgékonyság hatására beindult egy újrakristályosodási folyamat, majd újakezdődik a kristályolvadás. Ugyanúgy megfigyelhető a CNT kristályosságnövelő hatása is, itt is kialakult a transzkristályos szerkezet. Ez a különleges kristályszerkezet magyarázza a nanokompozitok DSC-görbéinek alakját, ugyanis ez a kristályszerkezet önmagában is orientált, így kialakulhatott többféle orientáció is.



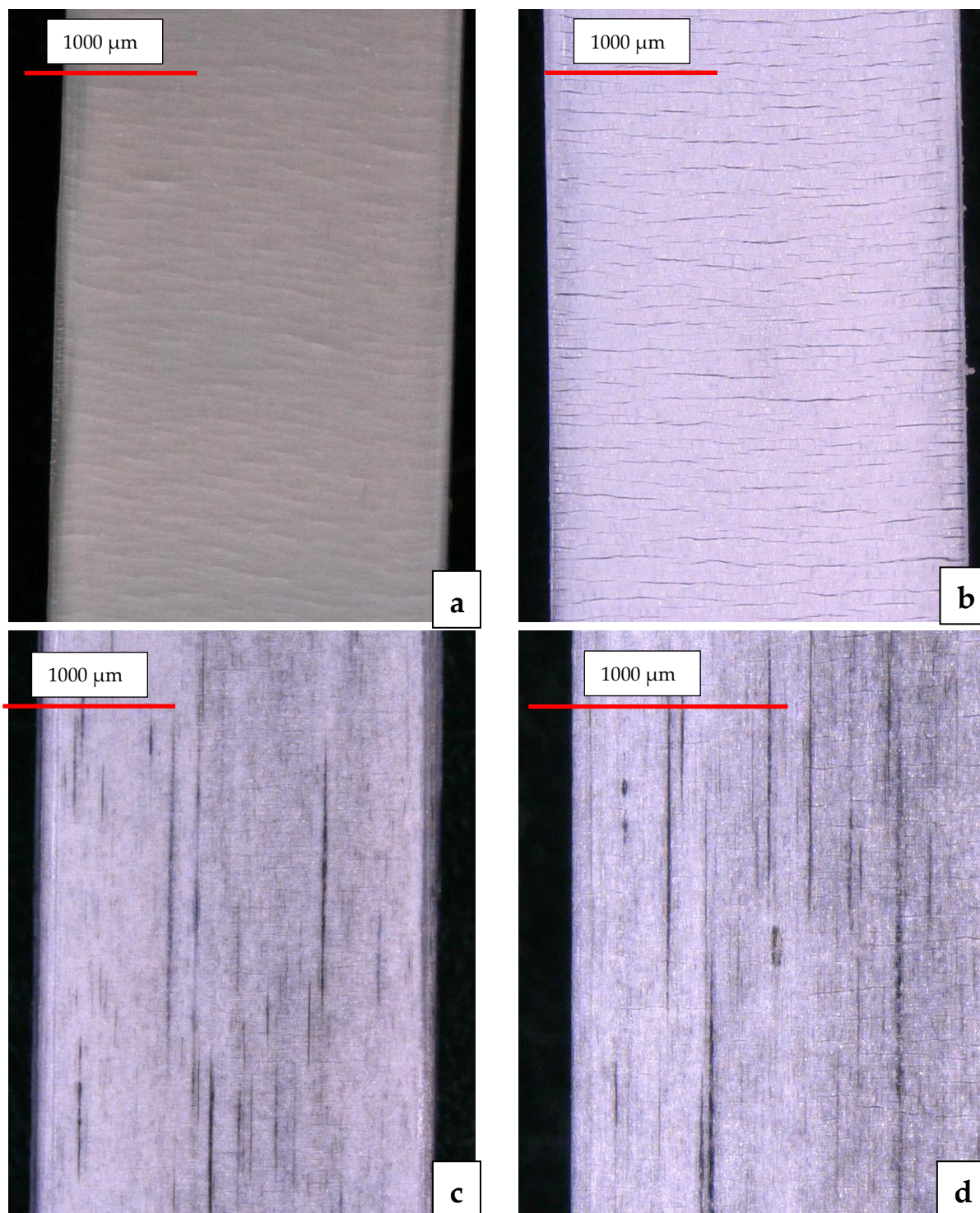
18. ábra: A nyújtott mintákhoz tartozó DSC-görbék

Alapanyag	Kristályolvadási hőmérséklet (°C)	PP-fázis kristályos részaránya (%)
PP	167,1	54,2
PP+VP 792	166,5	59,4
PP+VP+0,25 m% CNT	167,9	60,4
PP+VP+0,5 m% CNT	168,1	61,1

4. táblázat: A nyújtott mintákhoz tartozó kristályossági adatok

4.3.4.2. Fénymikroszkópia

A fénymikroszkópi képeken (19. ábra) nagyon jól megfigyelhető, hogy a nanokompozitokban hogyan sikerült a nanocső-aggregátumokat a húzás irányába orientálni. Látható, hogy a 0,25 m% CNT-tartalmú nanokompozitban kevesebb aggregátum van, és azokat is jobban sikerült orientálni. A 0,5 m%-os CNT-tartalom esetében több olyan aggregátum is megfigyelhető, amelyek nem vették fel teljesen a nyújtás irányát, keresztirányú kiterjedésük nagyobb, mint a 0,25 m% CNT-tartalmú nanokompozitban. Emellett észrevehető az összes mintán egy keresztirányú barázdáltság. Ennek az lehet az oka, hogy a nem teljesen homogén anyagban fellelhető hibahelyek a nyújtás hatására megnőnek, és mikrorepedéseket alkotnak. Ezt a feltevést a jövőben transzmissziós elektronmikroszkópiával, a nanocsövek gócképző hatását pedig atomerő-mikroszkópos mérésekkel lehet igazolni vagy cáfolni.

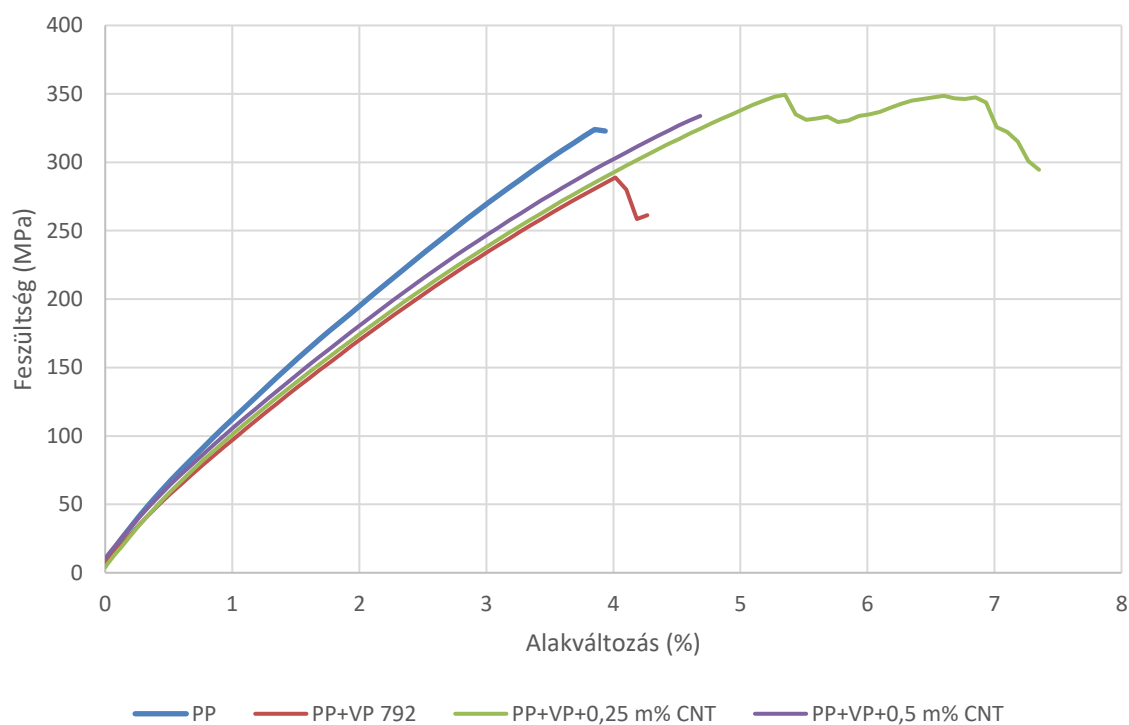


19. ábra: Fénymikroszkópi képek a nyújtott mintákról, 60-szoros nagyításban (a: PP, b: PP+VP 792, c: PP+VP+0,25 m% CNT, d: PP+VP+0,5 m% CNT (100-szoros nagyítás))

4.3.4.3. Szakítóvizsgálat

A nyújtott szalagokhoz tartozó szakítógörbék a 20. ábra mutatja, a szilárdsági adatokat az 5. táblázat tartalmazza. A szakítógörbéken és a szilárdsági adatokon is nagyon jól látszik, hogy az APAO hozzáadásával a PP veszít a maximális feszültségéből és a szakadási nyúlásából is, ez az APAO lágy viselkedésének köszönhető. Emellett az is látható, hogy a 0,5 m% CNT-

tartalmú nanokompozit szakítószilárdsága jobb volt a PP-nél, ez a nanocsövek orientációjának köszönhető. Emellett az is látható, hogy növekedett a szakadási nyúlás a PP-hez képest. Ez azt mutatja, hogy valóban sikerült jól ötvözni az APAO lágy viselkedését a CNT szilárdságnövelő hatásával. Ennél is jobban teljesített a 0,25 m% CNT-tartalmú nanokompozit, a PP-hez viszonyítva a maximális feszültséget 26%-kal, a szakadási nyúlást 54%-kal tudtam növelni. Ez a különbség magyarázható azzal, hogy ennél a nanokompozitnál tudott a legjobban érvényesülni az APAO homogenitásnövelő hatása, aminek köszönhetően jóval hatékonyabban lehetett a nanocsöveket is orientálni, mint a nagyobb CNT-tartalmú kompozitban. Emellett a jobb homogenitásnak köszönhető a kiváló szakadási nyúlás is, ugyanis kevesebb, elmozdulást gátló aggregátum alakult ki, illetve a kiszáritott APAO-diszperzió gumyszerű viselkedése is sokkal jobban tudott érvényesülni, mint a granulátum alapú APAO a PP/APAO keverékben. Ez a tendencia ugyanúgy megfigyelhető a fajlagos szakítási munkában is.



20. ábra: A nyújtott szalagokra jellemző szakítógörbék

Alapanyag	Maximális feszültség (MPa)	Szakadási nyúlás (%)	Fajlagos szakítási munka (J/mm ²)
PP	294,44 ± 21,77	4,58 ± 0,39	8,98 ± 0,56
PP+VP 792	264,49 ± 28,33	3,84 ± 1,06	8,94 ± 3,0
PP+VP+0,25 m% CNT	370,16 ± 29,92	7,05 ± 2,15	9,71 ± 0,73
PP+VP+0,5 m% CNT	343,44 ± 30,29	4,88 ± 0,99	9,41 ± 1,66

5. táblázat: A nyújtott szalagok szilárdsági adatai

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatomban orientált PP-alapú nanokompozit szalagok alapanyagát fejlesztettem, illetve az így előállított szalagok morfológiáját és szilárdsági tulajdonságait vizsgáltam.

A szalagok elkészítéséhez kiszárított vizes APAO-diszperziót használtam, amelynek tulajdonságai nem voltak ismertek, így ezeket külön vizsgáltam. Ehhez szakítóvizsgálatot, FTIR-spektroszkópiát, DSC-vizsgálatot és reológiai vizsgálatot végeztem. A vizsgálatok eredményeképp össze tudtam hasonlítani a kiszárított diszperzió és a granulátum formájú APAO-k tulajdonságait..

A nanokompozitok egyik legfontosabb követelménye a megfelelő homogenitás, mivel így képesek kifejteni jótékony hatásukat. Ennek érdekében megvizsgáltam, hogy a többféle típusú, forgalomban lévő APAO mely formájával érhető el a legjobb eloszlottság. Elektronmikroszkópiai felvételeken bemutattam, hogy a víz alapú APAO-diszperzió és nanocső keveréke kiszárítva sokkal jobb homogenitást biztosít, mint bármely más általam készített keverék.

Az így kifejlesztett módszerrel nanokompozitokat gyártottam síkfólia formában, amelyeknek 90 m%-a PP, 9,5 m%-a APAO, 0,5 m%-a CNT; illetve 90 m%-a PP, 9,75 m%-a APAO, 0,25 m%-a CNT. E nanokompozitokat vizsgálva kimutattam, miként befolyásolja a kristályossági és szilárdsági tulajdonságokat az APAO jelenléte és a CNT-tartalom mennyisége. Bemutattam, hogy az APAO a PP-molekulák mozgékonyságának növelésével javítja a kristályosodást. Ez a javulás a CNT hozzáadásával tovább növelhető, a nanocsövek kristályos göcképzőként funkcionáltak. A szilárdsági tulajdonságok vizsgálata során kimutattam, hogy az APAO hozzáadásával a PP-molekulák könnyebb mozgása miatt nőtt a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás is, azonban a CNT-tartalom hozzáadásával és mennyiségének növelésével ezek az értékek csökkentek az aggregátum-képződés miatt.

Ezt követően a leggyártott síkfóliákból nyújtással orientált szalagokat hoztam létre, majd ezeket vizsgáltam. Bemutattam az orientáció és a nanoméretű erősítés együttes hatását a mikroszerkezetre és a felületre, a kristályosodásra és a szilárdsági tulajdonságokra. A kristályosodásnál a nyújtatlan fóliákhoz hasonló tendencia látszódott, az APAO és a CNT együttes alkalmazásával nőtt a kristályos részarány. A szakítóvizsgálatok során bemutattam, hogy az orientált szalagokat az APAO alkalmazása inkább képlékenyebbé tette, azonban CNT hozzáadásával sikerült növelnem mind a szakítószilárdságot, mind a szakadási nyúlást. A legjobban teljesítő nanokompozitnak a 0,25 m% CNT-tartalommal rendelkező anyag bizonyult. Az itt alkalmazott keverékkel egy olyan anyagot tudtam kifejleszteni, amivel az orientált PP-hez képest úgy növeltem a szakítószilárdságot, hogy vele együtt a szakadási nyúlás is nagymértékben nőtt.

6. TOVÁBBI MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK

A témát bővíteni lehet a nanokompozitok vizsgálatának mélyítésével: transzmissziós elektronmikroszkópiával, röntgenvizsgálattal jobban vizsgálható a kialakult morfológiai szerkezet és a nanocsövek eloszlottsága. A jövőben érdemes lesz más tömegarányokkal is elkészíteni a nanokompozitokat, a legígéretesebb keverékeket pedig folyamatos üzemű nyújtósoron orientálni. Érdekes lehet továbbá megvizsgálni, hogy más nanoméretű töltőanyaggal (pl. MMT) milyen eredmények érhetők el.

A téma emellett kiterjeszthető a nanocsövek eloszlásának irányába is, meg lehet vizsgálni, hogy a víz alapú APAO-diszperzió további hígításával (esetleg víztől eltérő oldószerrel, például etanollal vagy acetonnal) növelhető-e az elkészült keverékek homogenitása.

7. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] Fu, S. Y.; Lauke, B.; Mäder, E.; Yue, C. Y.; Hu, X.: Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **31**, 1117–1125 (2000). [http://doi:10.1016/S1359-835X\(00\)00068-3](http://doi:10.1016/S1359-835X(00)00068-3).
- [2] Kmetty, Á.; Bárány, T.; Karger-Kocsis, J.: Self-reinforced polymeric materials: A review. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **35**, 1288–1310 (2010). <http://doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.002>.
- [3] I. M. Ward: *Structure and properties of oriented polymers*. Springer Science & Business Media, Dordrecht, (1997). <http://doi:10.1007/978-94-011-5844-2>.
- [4] Dees, J. R.; Spruiell, J. E.: Structure development during melt spinning of linear polyethylene fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **18**, 1053–1078 (1974). <http://doi:10.1002/APP.1974.070180408>.
- [5] Bigg, D. M.: Mechanical property enhancement of semicrystalline polymers—A review. *Polymer Engineering & Science*, **28**, 830–841 (1988). <http://doi:10.1002/pen.760281303>.
- [6] Aharoni, S. M.; Sibilía, J. P.: On the conformational behavior and solid-state extrudability of crystalline polymers. *Polymer Engineering & Science*, **19**, 450–455 (1979). <http://doi:10.1002/PEN.760190615>.
- [7] Karger-Kocsis, J.: *Polypropylene Structure, blends and Composites: Volume 2 Copolymers and Blends*. Springer Science & Business Media, Dordrecht, (1995). <http://doi:10.1007/978-94-011-0521-7>.
- [8] Wibbeke, A.; Schöppner, V.: Comparison of stretched polycarbonate films produced on a stretching line and a stretching frame. *Polymer Engineering & Science*, **54**, 1848–1857 (2014). <http://doi:10.1002/PEN.23728>.
- [9] Schimanski, T.: High-performance polypropylene structures for eco-friendly , fully recyclable composites. Technische Universiteit Eindhoven, (2002). <http://doi:10.6100/IR555619>.
- [10] Alcock, B.; Cabrera, N. O.; Barkoula, N. M.; Peijs, T.: The effect of processing conditions on the mechanical properties and thermal stability of highly oriented PP tapes. *European Polymer Journal*, **45**, 2878–2894 (2009). <http://doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.06.025>.
- [11] Hine, P. J.; Ward, I. M.; Teckoe, J.: The hot compaction of woven polypropylene tapes. *Journal of Materials Science* (1998), **33**, 2725–2733.
- [12] Gupta, V. B.: Heat setting. *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 586–609 (2001). <http://doi:10.1002/app.2260>.
- [13] Pawlak, A.; Galeski, A.: Plastic deformation of crystalline polymers: The role of cavitation and crystal plasticity. *Macromolecules*, **38**, 9688–9697 (2005). <http://doi:10.1021/ma050842o>.
- [14] Nash, J. L.: Biaxially oriented polypropylene film in power capacitors. *Polymer Engineering & Science*, **28**, 862–870 (1988). <http://doi:10.1002/pen.760281307>.

- [15] Lin, Y.; Hiltner, A.; Baer, E.: Nanolayer enhancement of biaxially oriented polypropylene film for increased gas barrier. *Polymer*, **51**, 5807–5814 (2010). <http://doi:10.1016/J.POLYMER.2010.09.070>.
- [16] Uejo, H.; Hoshino, S.: Structure of biaxially oriented polypropylene film. *Journal of Applied Polymer Science*, **14**, 317–328 (1970). <http://doi:10.1002/app.1970.070140206>.
- [17] Yamada, K.; Kamezawa, M.; Takayanagi, M.: Relationship between orientation of amorphous chains and modulus in highly oriented polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 49–60 (1981). <http://doi:10.1002/APP.1981.070260106>.
- [18] Peterlin, A.: Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science* 1971 6:6, **6**, 490–508 (1971). <http://doi:10.1007/BF00550305>.
- [19] Czvikovszky, T.; Mészáros, L.; Toldy, A.: A fenntartható fejlődés technológiái. (2019). <http://doi:10.1556/97896345444005>.
- [20] Koo, J.: *Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites*. Cambridge University Press, Cambridge, (2016).
- [21] Giannelis, E. P.: Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials*, **8**, 29–35 (1996). <http://doi:10.1002/ADMA.19960080104>.
- [22] Uddin, F.: Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, **39**, 2804–2814 (2008). <http://doi:10.1007/s11661-008-9603-5>.
- [23] Anzar, N.; Hasan, R.; Tyagi, M.; Yadav, N.; Narang, J.: Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. *Sensors International*, **1**, 100003 (2020). <http://doi:10.1016/j.sintl.2020.100003>.
- [24] Ciselli, P.; Wang, Z.; Peijs, T.: Reinforcing potential of carbon nanotubes in oriented polymer fibres. *Materials Technology*, **22**, 10–21 (2007). <http://doi:10.1179/175355507X196493>.
- [25] Karger-Kocsis, J.; Kmetty, Á.; Lendvai, L.; Drakopoulos, S. X.; Bárány, T.: Water-assisted production of thermoplastic nanocomposites: A review. *Materials*, **8**, 72–95 (2015). <http://doi:10.3390/ma8010072>.
- [26] Xie, X. L.; Mai, Y. W.; Zhou, X. P.: Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering R: Reports*, **49**, 89–112 (2005). <http://doi:10.1016/j.mser.2005.04.002>.
- [27] Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E.: Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *The Journal of Composite Materials*, **40**, 1511–1575 (2006). <http://doi:10.1177/0021998306067321>.
- [28] Gordeyev, S. A.; Ferreira, J. A.; Bernardo, C. A.; Ward, I. M.: A promising conductive material: highly oriented polypropylene filled with short vapour-grown carbon fibres. *Materials Letters*, **51**, 32–36 (2001). [http://doi:10.1016/S0167-577X\(01\)00260-9](http://doi:10.1016/S0167-577X(01)00260-9).
- [29] Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J. M.; Dubois, P.: New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites.

- Materials Science and Engineering: R: Reports, **63**, 100–125 (2009). <http://doi:10.1016/J.MSER.2008.09.002>.
- [30] Kausar, A.: Holistic analysis of nanocomposites of carbon nanotube with polypropylene. Materials Research Innovations, **25**, 186–197 (2021). <http://doi:10.1080/14328917.2020.1766645>.
- [31] Bikiaris, D.: Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. Materials 2010, Vol. 3, Pages 2884–2946, **3**, 2884–2946 (2010). <http://doi:10.3390/MA3042884>.
- [32] Pötschke, P.; Mothes, F.; Krause, B.; Voit, B.: Melt-Mixed PP/MWCNT Composites: Influence of CNT Incorporation Strategy and Matrix Viscosity on Filler Dispersion and Electrical Resistivity. Polymers 2019, Vol. 11, Page 189, **11**, 189 (2019). <http://doi:10.3390/POLYM11020189>.
- [33] Mičušík, M.; Omastová, M.; Krupa, I.; Prokeš, J.; Pissis, P.; Logakis, E.; Pandis, C.; Pötschke, P.; Pionteck, J.: A comparative study on the electrical and mechanical behaviour of multi-walled carbon nanotube composites prepared by diluting a masterbatch with various types of polypropylenes. Journal of Applied Polymer Science, **113**, 2536–2551 (2009). <http://doi:10.1002/APP.30418>.
- [34] Zhong, J.; Isayev, A. I.; Huang, K.: Influence of ultrasonic treatment in PP/CNT composites using masterbatch dilution method. Polymer, **55**, 1745–1755 (2014). <http://doi:10.1016/J.POLYMER.2014.02.014>.
- [35] van Erp, T. B.; Reynolds, C. T.; Bilotti, E.; Peijs, T.: Nanoclay assisted ultra-drawing of polypropylene tapes. Nanocomposites, **5**, 114–123 (2019). <http://doi:10.1080/20550324.2019.1671038>.
- [36] D’Amato, M.; Dorigato, A.; Fambri, L.; Pegoretti, A.: High performance polyethylene nanocomposite fibers. Express Polymer Letters, **6**, 954–964 (2012). <http://doi:10.3144/expresspolymlett.2012.101>.
- [37] Yuan, C.; Wang, J.; Chen, G.; Zhang, J.; Yang, J.: Orientation studies of uniaxial drawn syndiotactic polystyrene/carbon nanotube nanocomposite films. Soft Matter, **7**, 4039–4044 (2011). <http://doi:10.1039/C0SM01475C>.
- [38] Dondero, W. E.; Gorga, R. E.: Morphological and mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites via melt compounding. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **44**, 864–878 (2006). <http://doi:10.1002/POLB.20743>.
- [39] Mantia, F. P. La; Dintcheva, N. T.; Scaffaro, R.; Marino, R.: Morphology and Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposite Drawn Fibers. Macromolecular Materials and Engineering, **293**, 83–91 (2008). <http://doi:10.1002/MAME.200700204>.
- [40] Karger-Kocsis, J.: Polypropylene : an A-Z reference. Springer, Dordrecht, , 992 (1999). <http://doi:https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6>.
- [41] A.Sustic: Amorphous Poly Alpha Olefin (APAO) Based Hot Melts. ASC Hot Melt Short Course, New Orleans, United States, (2016).
- [42] Yang, J.; Lin, Y.; Wang, J.; Lai, M.; Li, J.; Liu, J.; Tong, X.; Cheng, H.: Morphology, thermal stability, and dynamic mechanical properties of atactic polypropylene/carbon nanotube composites. Journal of Applied Polymer Science, **98**, 1087–1091 (2005).

<http://doi:10.1002/APP.21206>.

- [43] Varga, L. J.; Bárány, T.: Development of recyclable, lightweight polypropylene-based single polymer composites with amorphous poly-alpha-olefin matrices. *Composites Science and Technology*, **201** (2021). <http://doi:10.1016/j.compscitech.2020.108535>.
- [44] Wang, J.; Porter, R. S.; Knox, J. R.: Physical Properties of the Poly(1-olefin)s. Thermal Behavior and Dilute Solution Properties. *Polymer Journal* 1978 10:6, **10**, 619–628 (1978). <http://doi:10.1295/polymj.10.619>.
- [45] Dolatabadi, N.; Rahmani, R.; Rahnejat, H.; Garner, C. P.; Brunton, C.: Performance of Poly Alpha Olefin Nanolubricant. *Lubricants* 2020, Vol. 8, Page 17, **8**, 17 (2020). <http://doi:10.3390/LUBRICANTS8020017>.
- [46] Zhang, M.; Wang, X.; Fu, X.; Xia, Y.: Performance and anti-wear mechanism of CaCO₃ nanoparticles as a green additive in poly-alpha-olefin. *Tribology International*, **42**, 1029–1039 (2009). <http://doi:10.1016/J.TRIBOINT.2009.02.012>.
- [47] Suba, Péter; Dr. Nagy, Gábor; Fekete, Margit Hedvig; Tolvéth, J. S.: A Ziegler-Natta katalizátorok és a polimerizációs körülmények hatása a polietilén szerkezetére. *Műanyag és Gumi*, , 3–10 (2007).
- [48] Gee, D. R.; Melia, T. P.: Thermal properties of melt and solution crystallized isotactic polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie*, **132**, 195–201 (1970). <http://doi:10.1002/MACP.1970.021320117>.