



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

NANORÉSZECSKÉVEL TÁRSÍTOTT ÖNERŐSÍTETT
POLIPROPILÉN KOMPOZIT HABOK FEJLESZTÉSE

Témavezető:

Dr. Bárány Tamás

egyetemi docens

Konzulens:

Varga László József

PhD-hallgató

BUDAPEST, 2022

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, Pinke Balázsnak a SEM- és a DMA-vizsgálatok elvégzésében való segítségéért, Halász Ákosnak a belső keverő használatában való segítségéért, és Dr. Litauszki Katalinnak a habosítással kapcsolatos tapasztalatainak megosztásáért.

A dolgozat az Új Nemzeti Kiválóság Program ÚNKP-21-2-I-BME-227 jelű felsőoktatási mesterképzés hallgatói kutatói ösztöndíj keretei közt valósult meg.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	ii
Jelölések jegyzéke.....	v
1. Bevezetés	2
2. Szakirodalmi áttekintés	3
2.1. Önerősített polimer kompozitok	3
2.2. Nanokompozitok	8
2.3. Polimer habok	11
2.4. Amorf poli-alfa-olefinek	12
2.5. Termoplasztikus elasztomerek	13
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések	14
3.1. Felhasznált alapanyagok	14
3.1.1. Erősítőszövet.....	14
3.1.2. Habosítószer	14
3.1.3. Szén nanocső	15
3.1.4. Mátrix.....	15
3.2. Alkalmazott berendezések	15
3.2.1. Belső keverő	16
3.2.2. Ikercsigás extruder.....	16
3.2.3. Fóliagyártósor	17
3.2.4. A kompozitok gyártása	18
3.2.5. A mátrixok habosítása	18
3.3. Vizsgálati módszerek	19
3.3.1. Pásztázó elektronmikroszkópia	19
3.3.2. MFI.....	19
3.3.3. A relaxáció mértékének meghatározása	19
3.3.4. A kompozitok száltartalmának meghatározása.....	20
3.3.5. Sűrűségmérés	20
3.3.6. Szakítóvizsgálat	20
3.3.7. Porozitás mértékének meghatározása	21
3.3.8. Lefejtővizsgálat	21
3.3.9. Hajlítóvizsgálat	21
3.3.10. Dinamikus mechanikai analízis.....	22
3.3.11. Ejtő súlyos vizsgálat	22

4. Kísérleti/fejlesztési rész	23
4.1. A mátrixfóliák vizsgálata	23
4.1.1. A mesterkeverékek morfológiája	23
4.1.2. A mátrixok morfológiája	25
4.1.3. MFI	25
4.1.4. A mátrixok szakítóvizsgálata	26
4.1.5. A mátrixfóliák sűrűsége	27
4.1.6. A mátrixok porozitása	28
4.2. A kompozitok minősítése	28
4.2.1. Száltartalom és relaxáció.....	28
4.2.2. Sűrűség	29
4.2.3. Morfológiai szerkezet	29
4.2.4. Lefejtővizsgálat.....	32
4.2.5. Hajlítóvizsgálat	33
4.2.6. DMA.....	35
4.2.7. Szakítóvizsgálat	36
4.2.8. Ejtősúlyos vizsgálat	38
5. ÖSSZEFOGLALÁS	41
6. További megoldásra váró feladatok	42
7. Felhasznált források	43

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
E	energia (energy)	J
E _h	hajlító rugalmassági modulus (bending modulus)	MPa
E _p	perforációs energia (perforation energy)	J/mm
F	erő (force)	N
f	száltartalom (fibre content)	%
F _t	átlagos lefejtőerő (peeling force)	kN
L	hosszúság (length)	mm
L ₀	kezdeti hosszúság (original length)	mm
m	tömeg (mass)	g
m%	tömegszázalék (weight percentage)	%
MFI	folyásindex (melt flow index)	g/10 perc
m _{kompozit}	kompozit lap tömege (weight of the plate)	g
m _{szövet}	erősítőszövet tömege egy lapban (weight of the reinforcement in a composite sheet)	g
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T _g	üvegesedési átmeneti hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
v ₀	vastagság (thickness)	mm

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
σ_m	szakítószilárdság (tensile strength)	MPa
σ_{bh}	hajlítószilárdság (bending strength)	MPa
ε	relatív nyúlás (strain)	%
ρ	sűrűség (density)	g/cm ³
τ	lefejtőszilárdság (peel strength)	MPa

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
APAO	amorf poli-alfa-olefin (amorphous poly-alpha-olefin)
DMA	dinamikus mechanikai analízis (dynamic mechanical analysis)
EMS	expandálható mikrogöngy (expandable microsphere)
PAO	poli-alfa-olefin (poly-alpha-olefin)
aPP	ataktikus polipropilén (atactic polypropylene)

MWCNT	többfalú szén nanocső (multi-wall carbon nanotube)
PP	polipropilén (polypropylene)
SPC	önerősített polimer kompozit (single polymer composite)
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia (scanning electron microscopy)
TPE	termoplasztikus elasztomer (thermoplastic elastomer)

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a polimerek alkalmazása szerkezeti anyagként egyre inkább elterjedt. Ehhez azonban a termelés legnagyobb részét kitevő tömegműanyagok szilárdsági tulajdonságai nem megfelelőek, így erősíteni kell őket. Leggyakrabban üvegszállal erősített kompozitokat alkalmaznak, azonban ezzel nagymértékben romlik az anyag energiaelnyelő képessége, illetve az újrahasznosíthatóság is korlátozott. Ezt elkerülhetjük önerősített polimer kompozitok alkalmazásával, ahol a mátrix és az erősítőanyag ugyanabból a polimer anyagcsaládból származnak. Ennek következtében a megnövelt szilárdsági tulajdonságok mellett megmarad a polimer kedvező energiaelnyelése és egyszerű újrahasznosíthatósága. Ezen felül önerősített polimer kompozitok alkalmazása révén további tömegcsökkenés érhető el az üvegszálalás kompozitokkal összevetve.

A polimertechnikában a tömegcsökkentés igen fontos cél, ugyanis így anyagot lehet megspórolni, ami a költségek és a környezetvédelem szempontjából is jelentős szempont. Ez a tömegcsökkenés elérhető különféle tervezési módszerek alkalmazásával, valamint az anyag módosításával. Az utóbbira a legszélesebb körben felhasznált módszer a habosítás, mely során a tömbi anyagban statisztikusan eloszlott gázbuborékok hatására porózus szerkezet alakul ki, mely a sűrűséget jelentősen csökkenti.

Az önerősített kompozitok egyik legnagyobb hátránya a hagyományos kompozitokkal szembeni kisebb merevség. Ezt a tulajdonságot a dolgozatomban a mátrixok nanorészecskékkel való erősítésével érem el, így gyártok nanorészecskével társított önerősített polipropilén kompozit habokat. Ehhez szén nanocsöveket alkalmazok, amelyek előnye, hogy kis koncentrációban adagolva is növelik a szilárdságot, ezzel együtt azonban nem ridegítik a kompozitot, nem rontják jelentősen az energiaelnyelő képességet.

A dolgozat fő célja habosított mátrixú önerősített nanokompozitok fejlesztése. Vizsgálom az önerősített kompozitok sűrűségének csökkentésének lehetőségét a mátrix habosításával, illetve a kompozitok merevségének növelését a mátrix nanoerősítésével. Ehhez kétféle mátrixot használok fel, majd az elkészült kompozitokon mechanikai és morfológiai vizsgálatokat végzek el.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Ebben a fejezetben áttekintem az önerősített polimer kompozitokra, a nanokompozitokra, és a polimer habokra vonatkozó szakirodalmat.

2.1. Önerősített polimer kompozitok

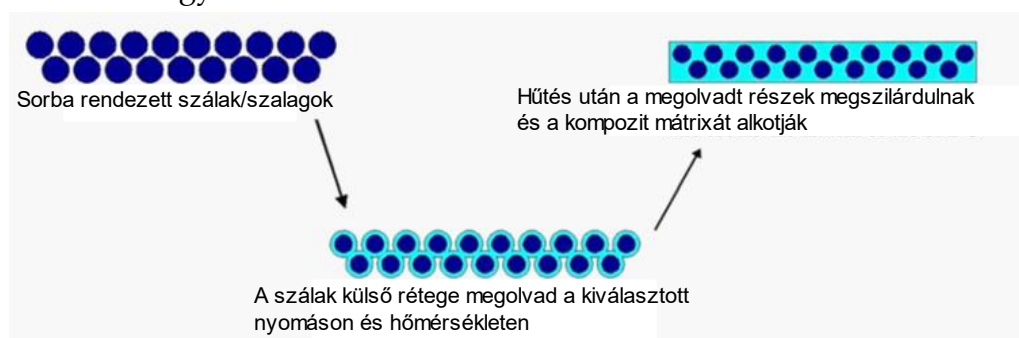
Önerősített polimer kompozitnak (más néven egyfázisú-, vagy homokompozitnak) nevezzük azt a kompozit anyagot, amelynek erősítő és mátrix fázisa ugyanabba a családba tartozó polimer [1]. Alkalmazásuk legnagyobb előnye az újrahasznosíthatóságuk, hiszen megömlesztéssel újrafeldolgozhatók, nem szükséges az alkotók szétválasztása. Lehetséges önerősített polimer kompozitok létrehozása biológiai úton lebontható polimerekből is [2]. Emellett érdemes megemlíteni azt, hogy mivel a polimer erősítőanyag sűrűsége kisebb, mint a hőre nem lágyuló mátrixú kompozitoknál leggyakrabban alkalmazott szén-, illetve üvegszálé, ezért további tömegcsökkenés érhető el az önerősített kompozitok alkalmazásával. Ezenfelül az erősítőanyag nem koptatja a feldolgozó szerszámokat olyan mértékben, mint a szén-, vagy üvegszálak [3]. Követelmény az önerősített kompozitok alapanyagául szolgáló polimerrel szemben, hogy a kialakított erősítőstruktúra (amely lehet egy-, kettő-, vagy háromdimenziós) merevsége nagyobb legyen a mátrixénál, illetve megfelelő módon, adhéziósan kapcsolódjanak egymáshoz. Ezt a megnövekedett merevséget az erősítőszálak nagymértékű orientációjával lehet elérni, többlépcsős nyújtással. A megfelelő konszolidációt a gyártás során tudjuk biztosítani [1].

Az önerősített polimer kompozitok erősítőanyaga jellemzően erősen orientált részben kristályos anyagból áll, amelynek a nyújtás irányában mért szilárdságnövekedését, valamint nagyobb olvadási hőmérsékletét a kristályos fázis orientációja biztosítja. Jellemzően a mátrix is részben kristályos polimer, azonban lehet amorf is, például a polietilén-tereftaláttal (PET) erősített amorf kopoliészter (pl. PETG) [1].

Az erősítőstruktúrákat lehet csoportosítani aszerint, hogy egy- vagy többlépcsős a gyártásuk; illetve hány dimenziós az erősítés. Az egylépcsős (*in situ*) gyártási folyamat során egy lépésben alakítjuk ki az erősítőstruktúrát (például extrúzióval); többlépcsős (*ex situ*) esetben több lépés szükséges az erősítés kialakításához (ilyen például a szálhúzás, ram extrúzió, hengerlés). Az erősítés lehet egy-, kettő-, vagy háromdimenziós attól függően, hogy milyen irányban állnak az erősítőszálak [1]. A szalagok használata elterjedtebb a szálakénál, ugyanis a konszolidáció során kevesebb üreget kell kitölteni a mátrixszal [4]. A következőkben a leginkább elterjedt technológiákat ismertetem.

Legjobban a kompaktálás (*hot compaction*) terjedt el, amely *ex situ* technológia, egy- vagy kétdimenziós erősítéssel. A gyártástechnológia lényege, hogy a termoplasztikus szálát vagy szalagot olyan hőmérsékletre hevítik nyomás alkalmazása mellett, hogy a szál felületén egy vékony réteg megolvadjon, amely hűtés után újrakristályosodva

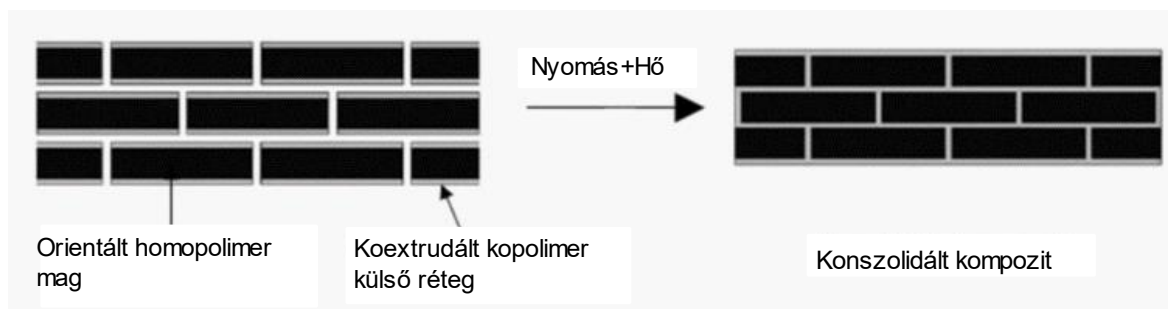
mátrixként, míg a szilárd állapotban megmaradt magrészt erősítésként funkcionál [5]. Ezt a folyamatot az 1. ábra mutatja. A jelenség alapja, hogy hő és nyomás együttes hatására a szálak magja és felülete eltérő olvadási tulajdonságokat mutat. Ennek az eljárásnak a legnagyobb előnye az, hogy a kialakuló mátrix és erősítőstruktúra között kiváló az adhéziós kapcsolat, interdiffúzió figyelhető meg közöttük. Ez a kapcsolat annyira erős, hogy a bekövetkező repedés gyakrabban terjed a szálakon keresztül, mint a határfelületen át. Ez a módszer könnyen alkalmazható részben kristályos, folyadékkristályos, valamint amorf anyagokra is [1, 5]. Emellett ki kell emelni, hogy kompaktálással nagy, akár 70-80%-os száltartalom esetén is jól konszolidált kompozitok gyárthatók. A kutatások kezdeti szakaszaiban inkább a polietilénre (PE) és a polipropilénre (PP) koncentráltak. Elmondható, hogy ezzel a módszerrel mindkét anyagból jó minőségű önerősített polimer kompozit gyártható, viszont a PP-nél felmerült néhány nehézség a PE-vel szemben: sokkal érzékenyebb a technológiával járó emelt hőmérsékletre; valamit amíg a PE esetében a mátrix szinte elhanyagolhatóan kis rugalmassági modulussal rendelkezik az erősítéshez képest, addig a PP-nél ezt mindenképpen figyelembe kell venni a kompozit szilárdsági jellemzőinek számításakor [5]. Ezzel szemben a PE a rosszabb hőállósága és nagyobb kúszási hajlama miatt mégis kevésbé elterjedt a PP-nél. A kompaktálás hátránya a rendkívül kicsi, mindössze néhány °C-os technológiai ablak, amin belül létre lehet hozni a kompozitot. Ha túl alacsony a hőmérséklet, akkor a külső réteg nem olvad meg megfelelően, ezáltal nem jön létre a folytonos mátrix; azonban, ha túl magas a hőmérséklet, akkor a mag egyre nagyobb hányadban olvad meg, így elveszíti az erősítőhatásának egy részét.



1. ábra A kompaktálás elvi vázlata [1]

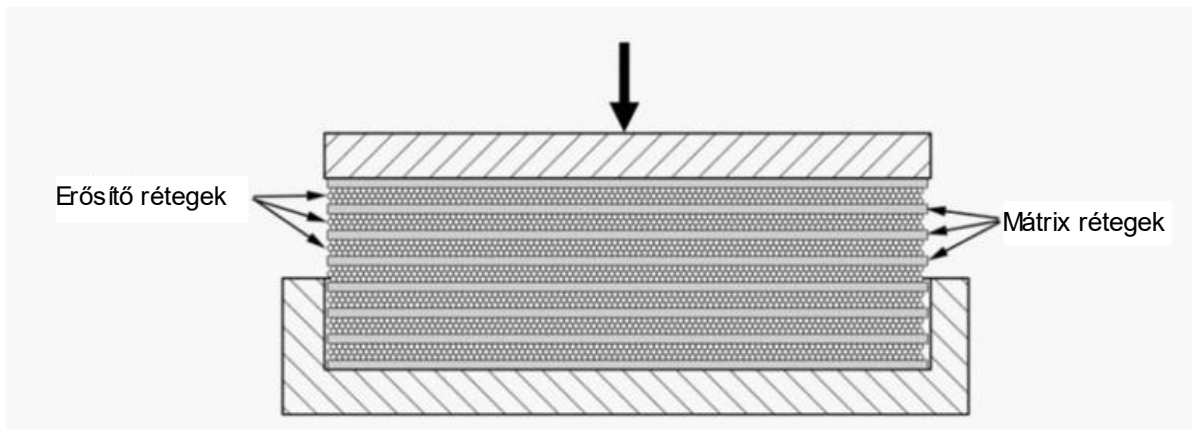
A kompaktálásnak egy módosított változata a koextrudált szalagok konszolidálása. Ez annyiban különbözik a kompaktálástól, hogy a szalagok két, eltérő olvadási hőmérsékletű polimerből állnak. Ennek elvi vázlatát mutatja a 2. ábra. A belső, nagyfokú orientációval rendelkező mag magasabb hőmérsékleten olvad meg, mint a külső réteg, ezáltal a (kompaktálásos eljárás eseténél jóval nagyobb) technológiai ablakon belül elérhető a konszolidáció a külső réteg megolvadásával. Ez a technológiai ablak ráadásul a követelményeknek megfelelően befolyásolható a héjrég változtatásával, így akár 20-40 °C-os feldolgozási ablak is elérhető [3]. Ez a technológia többkomponensű, mivel az alkalmazott külső bevonat általában egy kevésbé

szabályos molekuláris szerkezetű kopolimer (például random PP kopolimer), míg a mag homopolimer (például izotaktikus PP homopolimer) [1]. Az így koextrudált szalagokat két lépésben nyújtják, ezzel érve el a kívánt mechanikai tulajdonságokat, majd ezekből a szalagokból felépíthető unidirekcionális és biaxiális erősítés. A technológia másik nagy előnye az igen nagy száltartalom, akár 80%-os érték is elérhető.



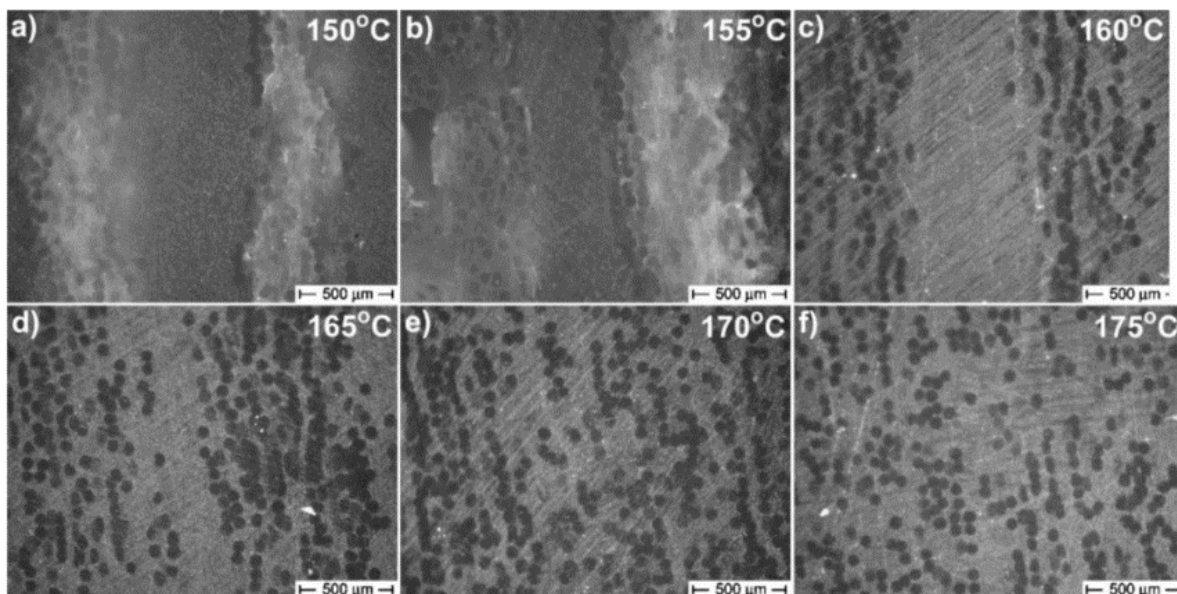
2. ábra Koextrudált szalagok konszolidálása [1]

Szintén széles körben használt gyártástechnológia a rétegelés (*film-stacking*), amelynek elvi vázlatát mutatja be a 3. ábra. A technológia lényege, hogy az erősítőrétegek a mátrixot alkotó vékony fóliarétegek közé kerülnek, majd fűtött préssel a kompozitot konszolidálják. A hő és nyomás hatására az alacsonyabb hőmérsékleten olvadó mátrixfilm ömledék állapotban impregnálja az erősítőszalagokat [1, 5]. A technológia lehet egy-, vagy többkomponensű, attól függően, hogy az erősítőanyag és a mátrix ugyanaz a polimer, vagy csak ugyanabba a polimer anyagcsaládba tartoznak. Egykomponensű lehet a kompozit, ha a mátrix és a szál ugyanazon polimer anyag eltérő kristálmódosulatai; polipropilén esetében [6] kialakítható olyan kompozit, amelynek mátrixa β -módosulatú izotaktikus polipropilén, erősítőanyaga pedig orientált α -módosulatú polipropilén. Ennél azonban elterjedtebb a többkomponensű kompozitok gyártása, ahol elég, ha az alapanyagok ugyanabba az anyagcsaládba tartoznak, például az erősítés valamilyen orientált homopolimer (például izotaktikus PP, iPP), a mátrix pedig kopolimer (például random PP kopolimer, rPP) [7]. Ennek a technológiának is fontos paramétere a technológiai ablak, ugyanis, ha túl kicsi a hőmérséklet, akkor a mátrix viszkozitása túl nagy ahhoz, hogy nedvesíteni tudja az erősítőszalagokat; azonban, ha túl magas, akkor az erősítőszalag veszítenek mechanikai tulajdonságaikból. Erre irányuló kutatások [7] azt találták, hogy PP anyagú (iPP erősítőanyag, rPP mátrix) önerősített kompozitoknál a hőmérséklet növelésével 165 °C-ig jelentősen javul a konszolidáció. 165 °C felett a konszolidáció már csak kismértékben nő, majd a hőmérséklet további növelésével a szálak megolvadnak. Ellenben a szálak mechanikai tulajdonságai 165 °C felett erősen romlanak a PP nagymértékű relaxációja miatt, amely a hőmérséklettel exponenciálisan növekszik. Ez a két jelenség adja a technológiai ablak nagyságát. Fontos az optimális hőmérséklet megtalálása, ahol már a konszolidáció mértéke megfelelő, de az erősítőszalagok relaxációja még nem rontja számottevően a kompozit elérhető tulajdonságait [8].



3. ábra A rétegeléses módszer elvi vázlata [1]

A konszolidáció az egyik legfontosabb paraméter az önerősített polimer kompozitok gyártása során. A konszolidáció minőségét a kompozit üregtartalmával tudjuk jellemezni, és az erősítőszálak átnedvesítését jelzi. A jó konszolidáció azt jelenti, hogy az erősítőanyag és a mátrix közötti üregtartalom minimális [8]. A konszolidáció sűrűségmérés és lefejtő vizsgálat együttes alkalmazásával jól becsülhető. A sűrűség összefüggésben áll az üregtartalommal (minél nagyobb az üregtartalom, annál kisebb a sűrűség), a lefejtő vizsgálattal pedig a kompoziton belüli határfelületi szilárdságra következtethetünk. Több kutatás [7, 8] is kimutatta, hogy a jobb minőségű konszolidáció erősebb határfelületi szilárdságot (a mátrix és az erősítőanyag kapcsolatának erőssége) jelent. Ezeket a becsléseket érdemes fénymikroszkópos vizsgálati képekkel összevetni. A 4. ábra mutatja, ahogy növekvő konszolidálási hőmérsékleten egyre jobban eloszlanak a szálak a mátrixban egy vágott hosszúságú kártolt és tűnemezelt paplan erősítés esetében.



4. ábra Fénymikroszkópi képek a konszolidáció mértékéről a hőmérséklet függvényében [8]

A kompozitok elterjedésének fő oka a kis sűrűség mellett elért nagy (akár a fémekét is meghaladó) szilárdságuk, amely a tervezhető anizotrópia miatt a felhasználásnak leginkább megfelelő irányban tág keretek közt változtatható. Azonban az egész keresztmetszeten eloszló, állandó terhelések mellett óhatatlanul fellépnek pontszerű, pillanatnyi igénybevételek is. Ennek az a veszélye, hogy szabad szemmel nem feltétlenül látható károkat okoz, de az anyag szerkezetében változás történhet; rétegelválás (delamináció), szálszakadás, vagy a mátrix törése léphet fel. A fémek, bár szívós jellegük miatt elegendő energiát nyelnek el, az anyag több igénybevétel után jelentősen felkeményedik, és akkor rideg törés következik be. Kompozitoknál ez nem történik meg, feltéve, ha jól választjuk meg az anyagot, illetve a kompozit szerkezetekre nem jellemző a gyors tönkremenetel [10]. A pontszerű igénybevételek tekintetében azonban el kell különítenünk a szálerősített hőre nem lágyuló mátrixú kompozitokat a hőre lágyuló mátrixú önerősített kompozitoktól. Agrawal és társai kimutatták [11], hogy a hőre nem lágyuló mátrixú szálerősített kompozitok pontszerű igénybevétel hatására ridegen viselkednek, illetve a deformációjuk során a rugalmas alakváltozás helyett a maradó kap domináns szerepet, ahol az elnyelt energia nem visszanyerhető. Ezzel szemben az önerősített kompozitok jobban ellenállnak a pontszerű igénybevételeknek, jobb az energiaelnyelésük [11]. A pontszerű igénybevétellel szembeni ellenállást leggyakrabban ejtősúlyos vizsgálattal vizsgálják, amelynek eredménye egy erő-idő görbe. A görbe alatti területből, azaz a görbe integráljából lehet meghatározni a próbatest által elnyelt energia nagyságát [12].

Az önerősített kompozitok energiaelnyelése jelentősen függ a konszolidációjuk minőségétől, az elnyelt energia fordítottan arányos a határfelületi szilárdsággal. Tehát minél nagyobb a határfelületi szilárdság (ami a konszolidáció minőségének egy jellemző értéke), annál rosszabb az energiaelnyelése. Ennek az ellentétes trendnek az oka az, hogy rosszabb minőségű konszolidáció esetén a gyengébb határfelületi szilárdság miatt az elsődleges tönkremenetel a száلكihúzóadás (a rétegelválás mellett), mivel ilyen esetben nincs meg a megfelelő adhézióhoz szükséges kritikus szálhossz. Ez a tönkremenetel rendkívül nagy energiaigényű, ezáltal több energiát nyel el, mintha másfajta tönkremenetel menne végbe. Azonban a konszolidáció növekedésével csökken az elnyelt energia, mivel a jobb adhézióval csökken a száلكihúzóadás veszélye, ezáltal ekkor a legjellemzőbb tönkremenetel a szálszakadás. Ennek következménye az is, hogy jobban konszolidált lapok vizsgálatakor a becsapódás helyéhez közel, lokalizáltan megy végbe a tönkremenetel, míg a rosszabb minőségben konszolidált lapok terhelése esetén jobban széteszlik a terhelés. A terhelésnek ilyen mértékű eloszlása is segíti a kompozitot a nagyobb mértékű energiaelnyelésben, ugyanis a lokalizált tönkremenetel előbb vezet penetrációhoz, mivel a deformáció a becsapódás közvetlen környezetére korlátozódik [12].

Az önerősített kompozitok felhasználása igen sokrétű lehet. Leggyakrabban megalakítással adnak héjszerű alakot a gyártott lemezeknek, de rengeteg kutatás foglalkozik fröccsönthető önerősített kompozitok fejlesztésével is. Felhasználásuk

során elsődleges szempont az energiaelnyelés, valamint a tömegcsökkentés, így védőfelszerelések, burkolati elemek, vagy különböző sportezközök gyártására is alkalmazzák [1, 3, 5].

Manapság a környezettudatos gyártás és alapanyagok egyre fontosabbak, a gyártók egyre inkább érdekeltek a könnyen újrahasznosítható anyagok használatában. Ez különösen az autóiparban fontos, ahol emellett még a tömeg csökkentése is cél a károsanyag-kibocsátás minimalizálása miatt. A hagyományos szálerősített kompozitok megfelelő újrahasznosítása egyelőre nem megoldott, mivel a hőre nem lágyuló mátrix a térhálósodás után már nem dolgozható fel, ezért az önerősített polimer kompozitok alkalmazása kiváló alternatívát adhat. Felvetődik ugyan a szálerősített, hőre lágyuló mátrixú kompozitok használata is. Ebben az esetben az újrafeldolgozhatóság ugyan javul, de még így is igen csekély, ugyanis az újrafeldolgozás során az erősítőanyag töredezése a kompozit tulajdonságainak romlásához vezet [13]. Ezzel szemben az önerősített polimer kompozitok újrahasznosítása egyszerű, a kompozitok megolvasztásával és újbóli feldolgozásával (pl. extrúzió, fröccsöntés) jó minőségű termék készíthető [14].

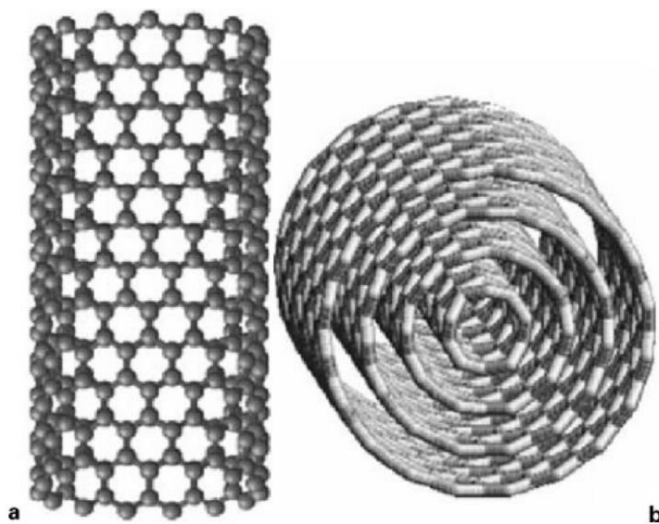
2.2. Nanokompozitok

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 eloszlathatva, és ezek hatására az anyag legalább egy fizikai tulajdonsága kedvezően változik [15]. A leggyakoribb felhasználási területük az autóipar, 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 [16].

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 [16]. Alapvető előnyük, hogy a szilikát-anionok könnyen esnek szét lemezekre, így könnyen eloszlatathatók 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 [17]. A leggyakrabban alkalmazott rétegszilikát a montmorillonit (MMT), amely lemezes felépítésű, negatív töltésű, és erősen hidrofí, szakítószilárdsága és rugalmassági modulusa a fémekkel összemérhető [16, 18].

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 gumiparban alkalmaznak leggyakrabban [15].

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 (MWNCT) nanocső. Az egyfalú szén nanocsőnek közel tökéletesnek kell lennie, ezáltal jóval drágább a többfalú nanocsőnél, amelynek a külsején előfordulnak amorf részek is [19].



5. ábra: Egyfalú (a) és többfalú (b) szén nanocsövek felépítése [20]

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. Különbféle katalizátorokkal (kobalt, nikkelt, vas stb.) elérhető, hogy többfalú és egyfalú nanocsövet létrehozzunk ilyen módszerrel. Egy másik eljárás a lézeres elgőzölgötetés, ahol nagyhőmérsékletű kemencében gőzölgötünk el nagytisztaságú grafitot, ezáltal tiszta nanocsöveket kapunk. A harmadik fő gyártás a gázfázisú katalitikus bontás (CVD), ahol egy kemencébe kvarccsőön keresztül szénhidrogén-gázt vezetünk. Ez a gáz a csőben elhelyezett fém ionos katalizátor hatására a gáz szén és hidrogén elemekre bomlik, és a katalizátoron elkezdenek növekedni a nanocsövek [16, 19].

Nanokompozitok gyártása során a legfontosabb megoldandó feladatunk az aggregátumok (összetapadt nanorészecskék) felbontása és elosztatása, ennek hiányában a nanorészecskék nem oszlanak el megfelelően, 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 állíthatunk elő a nanokompozitot. Az eljárás előnye az egyszerűsége, hátránya a viszonylag nagy maradó 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 [21], 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 felületkezelní is szükséges [16, 22, 23].

A nanoméretű erősítőanyagok rengeteg innovatív alkalmazást tesznek lehetővé. Ilyen például a vezetőképés polimerek létrehozása, ahol a nagy vezetőképességű szén nanocsövekből vezetőképés hálózatot képzünk, amelyen az elektronok át tudnak haladni a polimer termék egyik oldaláról a másikra, így megvalósul az elektromos vezetés [24]. Emellett egy másik érdekes alkalmazása a nanorészecskéknek (különösen a montmorillonitnak, de a szén nanocsőre is jellemző) az égésgátlás. Az ilyen nanokompozitokban hamuképződés történik, mivel bizonyos nanorészecskék nem éghetőek, ezért mikor a hozzájuk kapcsolódó polimer molekulák a hő hatására ömledék állapotba kerülnek, a nanorészecskék az ömledék tetejére vándorolva elzárják a polimer felületét a környezettől, így gátolva az égés továbbterjedését [25].

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 [26]. 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 [27]. 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 [28]. 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 eloszlatja a CNT-eket [29]. 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 [30].

2.3. Polimer habok

A habok olyan kétfázisú rendszerek, amelyekben statisztikus eloszlású, váltakozó méretű gázbuborékok találhatók a polimer mátrixban [31]. Ezeket a habokat jellemezhetjük a cellaszerkezetük típusa alapján (létezik nyílt- és zártcellás szerkezet), valamint a cellapopuláció-sűrűségükkel (ez azt jellemzi, hogy a cellák mérete mennyire homogén). A habosítás a habképzőszer típusától függően csoportosítható: létezik fizikai habosítás (ilyenkor a gázokat közvetlenül a polimer mátrixban oldva kapjuk meg a habszerkezetet), illetve a kémiai habosítás (amikor az emelt hőmérsékleten bomló habképzőszerekből jelennek meg a gázbuborékok a rendszerben) [32]. A polimer habok elterjedésének fő oka a habosítással elérhető jelentős sűrűségcsökkenés mellett a porózus szerkezetük által biztosított kiváló energiaelnyelő képességük. Becsapódás hatására a cellaszerkezetek összenyomódnak, így a szerkezet a nagyobb deformációképesség miatt több energiát képes elnyelni [33, 34]. Ezt a tulajdonságukat remekül ki lehet használni az autóiparban, vagy például a sportszerek gyártásánál is [35].

A habosításban elterjedő irány az expandálható mikrogyöngyök alkalmazása [36]. Ez egy speciális formája a fizikai habosításnak, azzal a különbséggel, hogy a gáz egy vékony termoplasztikus héjban helyezkedik el, majd megfelelő hő hatására ezek a héjak a bennük tárolt gázok expanziójának hatására felfúvódnak. Ezzel kialakul egy gömbszerű üregekkel rendelkező, ún. szintaktikus habszerkezet [37]. Ezeknek az előnye a hagyományos habosítási módszerekkel szemben az, hogy sokkal könnyebben kezelhető a habképzőszer (a fizikai habosításnál speciális extrudereket alkalmaznak, míg a kémiai habosítás gyakran egészségre ártalmas gázokkal dolgozik), valamint sokkal homogénebb cellaszerkezet érhető el velük.

Egy innovatív, és elterjedőben lévő alkalmazás a polimer habok nanoméretű erősítőanyaggal történő társítása, ezek közt is leginkább a szén nanocső terjedt el, több kutatás is zajlott ebben az irányban. Lee és társai nanoméretű erősítőanyagokkal történő társítással létre tudtak hozni egy olyan porózus anyagot, amelynek szilárdsági tulajdonságai megközelítik a tömör anyagét, sűrűségük azonban jóval kisebb. Emellett kimutatták azt is, hogy a nanorészecskék nem csak erősítésre alkalmasak, de a habképzés során habcsíra-képzőként is működnek, ezáltal sokkal kisebb eloszlást

tudtak elérni a habcellák méretében [38]. A habosítás hatását Antunes és társai is vizsgálták, akik azt tapasztalták, hogy a kémiai habosítás során a habképzőszer bomlása a felhasznált grafénrészecskékből képződő aggregátumok és az összetapadó szén nanoszálak felbontását jelentősen elősegítette, így egy sokkal homogénebb szerkezetet kaptak [39]. Emellett azt is kimutatták, hogy a habosítás hatására a szén nanoszálak által biztosított elektromos vezetőképesség jelentősen növekszik, ami lehetővé teszi más, nagyobb sűrűséggel rendelkező vezetőképes anyagok kiváltását is [40].

2.4. 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 [41]. Az aPP-alapú vegyületeket fel lehet használni ragasztók alapanyagául [42], vagy nanokompozitok gyártásához, ahol az alacsony olvadási hőmérséklet könnyű feldolgozást és könnyebb eloszlathatóságot tesz lehetővé [43]. Felhasználható továbbá önerősített polimer kompozitok gyártásánál, mivel az erősítőanyaghoz képest jelentősen alacsonyabb olvadási hőmérséklet a megfelelő konszolidáció eléréséhez egy szélesebb technológiai ablakot tesz lehetővé [44]. 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 [45]. A kristályosítható típusok jól használhatók például motorblokkok kenésére, mivel a belőlük előállított nanofluidok (amiben a szilárd nanorészecskék folyadékkal vannak diszpergálva) sokkal jobb hőátadást tesznek lehetővé a kent felületek között mint a hagyományos kenőolajok [46]. 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 [47]. 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: a hőmérséklet emelésével adhézió által nagyon könnyen tudják a ragasztást megvalósítani. Ehhez arra van szükség, hogy kompatibilis anyagokkal keverjük őket, ilyen például a módosított PP vagy különféle paraffinok. A keverés történhet reaktorban, statikusan, extruderben vagy oldatban [42].

2.5. Termoplasztikus elasztomerek

A termoplasztikus elasztomerek (TPE) olyan különleges polimerek, amelyek elasztomerszerű tulajdonságokkal rendelkeznek, ugyanakkor hagyományos, hőre lágyuló polimerekre jellemző technológiákkal (mint például a fröccsöntés vagy az extrúzió) feldolgozhatók. Ez annak köszönhető, hogy a szerkezetük felépül egy részben kristályos termoplasztikus, és egy elasztomer fázisból [49]. Az előállításuk korábban poliolefinok és kaucsukok blendelésével történt, azonban ezek a blendék nem elegendők voltak. Emiatt ma már sokkal inkább elterjedt a jobb eredménnyel járó kopolimerizáció [49, 50].

Felhasználási területük igen szerteágazó, előszeretettel alkalmazzák őket az autóiparban energiaelnyelő elemekként, szállító szalagként [49], illetve az orvostechikában is használatosak sebkötőzésre vagy gyógyszerhordozóként [52]. Emellett korábban már használtak TPE-t öngerősített kompozitok mátrixaként is [52, 53].

A termoplasztikus elasztomerek területén is egyre inkább elterjedt a különféle erősítőanyagok alkalmazása, ugyanis ezekkel az anyag mechanikai, termikus és elektromos tulajdonságai is széles körben változtathatók, ami az autóipari elterjedésüket jelentősen segíti. Az egyik leginkább elterjedt erősítőanyag a talkum, amellyel a modulus ugyan növelhető, de ezzel együtt a szakadási nyúlás és a szakítószilárdság jelentősen csökken [55]. Emellett jelentős a gumiipar által kedvelt korom használata is, amellyel a TPE-k szilárdsági tulajdonságai növelhetők [49]. A nanoméretű erősítőanyagok használata a TPE-k területén is egyre szélesebb körben használatos. Növelt lángállóságú és záróképeségű TPE-nanokompozitokat vizsgáltak szilikát-erősítéssel [56], valamint organofilizált erősítésű nanokompozitok fejlesztése is történt [57]. Ezek mellett fontos kutatási irány a szén nanocsövek alkalmazása TPE-nanokompozitok erősítőanyagaként, mivel ebből már 0,5 m%-nyi is megfelelő szilárdságnövekedést idéz elő, így kiválthatók vele a hagyományos erősítőanyagok [58]. Emellett a CNT-töltés alkalmazása a TPE-k elektromos vezetőképességét is jelentősen javítja, több kutatás is született ennek kapcsán [59].

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

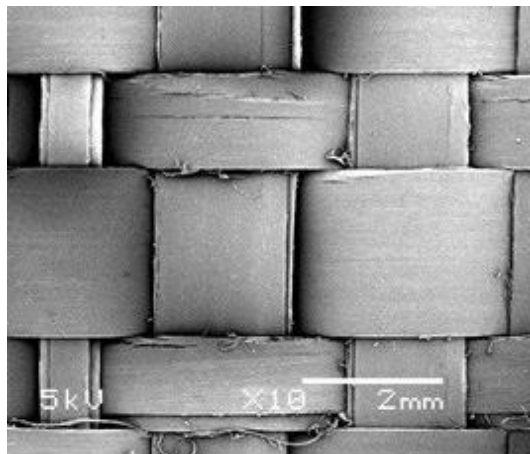
Ebben a fejezetben bemutatom a mérés során használt anyagokat, a gyártástechnológiát, valamint a mérés során alkalmazott berendezéseket.

3.1. Felhasznált alapanyagok

Ebben a fejezetben bemutatom a kutatáshoz használt alapanyagokat és tulajdonságaikat.

3.1.1. Erősítőszövet

Erősítőanyagként polipropilén hasított fóliaszalagokból készült vászonkötésű szövetet használtam (Tiszatextil Kft., Tiszaújváros, 6. ábra), amelynek területi sűrűsége 200 g/m^2 . A szalagok szakítószilárdsága $427 \pm 34 \text{ MPa}$ láncirányban, $237 \pm 41 \text{ MPa}$ vetülékirányban, olvadási hőmérsékletük (DSC-vel meghatározva, 1. felfűtés) $168,6 \text{ }^\circ\text{C}$.



6. ábra A vizsgált szövet pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

3.1.2. Habosítószer

A mátrixok habosításához Tracel MB 610 H (Tramaco GmbH, Tornesch, Németország) expandálható mikrogöngyöket (EMS) használtam. A por formátumú habosítószer expanziós hőmérséklete $125 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál kezdődik, elsősorban finom cellaméret-eloszlású, extrúzióval és fröccsöntéssel készülő habokhoz használatos.

3.1.3. Szén nanocső

A mátrixok erősítőanyagaként Nanocyl NC7000 (Nanocyl SA, Sambreville, Belgium) többfalú szén nanocsövet (MWCNT) használtam. A nanocsövek átmérője 10 nm, hosszuk 0,1-10 μm , fajlagos felületük 250-300 g/m^2 .

3.1.4. Mátrix

A kutatómunkámban többféle mátrixot alkalmaztam: Vestoplast 792 (Evonik Industries AG, Essen, Németország) típusú amorf poli-alfa-olefint (APAO); illetve Versify 2000 (Dow Inc., Midland, Michigan, Egyesült Államok) etilén-propilén termoplasztikus elasztomert (TPE). A TPE-mátrixhoz a jobb folyóképesség és a könnyebb feldolgozhatóság végett Vestoplast 703 (Evonik Industries AG, Essen, Németország) APAO-t adagoltam. Erre azért volt szükség, mert a TPE önmagában 125 °C-on (az EMS expanziós hőmérsékletén) a kis folyóképessége miatt nem volt feldolgozható, és ez a minél kisebb mértékű kihabosodás miatt kulcsfontosságú volt.

A mátrixként alkalmazott kompaundok pontos összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

Kompaund jelölése	Kompaund összetétele
APAO	100 m% Vestoplast 792
APAO habosítva	96,0 m% Vestoplast 792 + 4,0 m% Tracel MB 610H
APAO/CNT	99,5 m% Vestoplast 792 + 0,5 m% MWCNT
APAO/CNT habosítva	95,5 m% Vestoplast 792 + 0,5 m% MWCNT + 4,0 m% Tracel MB 610H
TPE	75 m% Versify 2000 + 25 m% Vestoplast 703
TPE habosítva	71 m% Versify 2000 + 25 m% Vestoplast 703 + 4,0 m% Tracel MB 610H
TPE/CNT	74,5 m% Versify 2000 + 25,0 m% Vestoplast 703 + 0,5 m% MWCNT
TPE/CNT habosítva	70,5 m% Versify 2000 + 25,0 m% Vestoplast 703 + 0,5 m% MWCNT + 4 m% Tracel MB 610H

1. táblázat: A mátrixanyagok kódjai és pontos összetételei

3.2. Alkalmazott berendezések

Ebben a fejezetben a dolgozat elkészítése során felhasznált berendezéseket mutatom be.

3.2.1. Belső keverő

Az APAO/CNT és a TPE/CNT keverékek megfelelő homogenitása érdekében Barbender Plasti-Corder (Brabender GmbH & Co. KG (Duisburg, Németország)) belső keverőn állítottam elő 5 m% CNT-tartalmú mesterkeveréket, majd egy Teach-Line Platen Press 200E hidraulikus préssel (Dr. Collin GmbH (München, Németország)) lemezeket készítettem belőlük. A keveréshez Roller-típusú keverőelemet használtam; az APAO/CNT keverése 80 °C-os hőmérsékleten, a TPE/CNT keveréké 120 °C-on; 40 1/perc-es fordulatszámmal történt. Az így kapott lemezeket feldaraboltam további felhasználásra. Referenciaként TIPPLEN H681F (MOL Petrolkémia, Tiszaújváros) extrúziós típusú homopolipropilénből is készítettem CNT-mesterkeveréket 175 °C-on.

3.2.2. Ikercsigás extruder

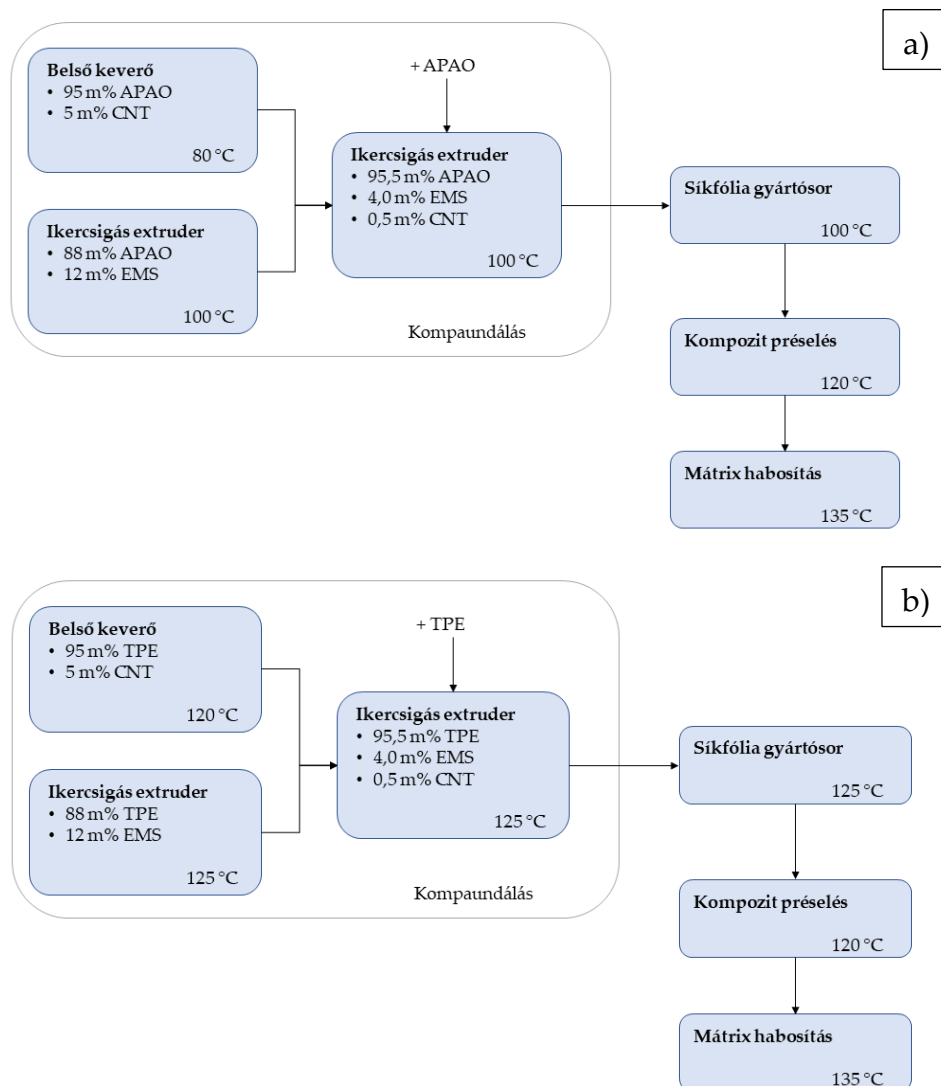
A kompaundokat Labtech Engineering LTE 26-44 (Labtech Engineering, Samutprakarn, Thaiföld) ikercsigás extruderen készítettem el, majd az így készült extrudátumot Labtech Engineering LZ-120/VS (Labtech Engineering, Samutprakarn, Thaiföld) granulálóegységgel daráltam le. Az APAO-kompaundok granulálása az anyag nagymértékű kenődése miatt kézzel történt.

Annak érdekében, hogy a habosítószer megfelelően legyen eloszlatva, 12 m% habosítószer tartalmú EMS-mesterkeverékeket készítettem mind az APAO- mind pedig a TPE-kompaundokhoz ikercsigás extruderen. Az EMS-mesterkeverék gyártása és a megfelelő mátrixszal történő hígítása az APAO-kompaundok esetén 80 °C-on, a TPE-kompaundok esetén 125 °C-on történt.

A belső keverőn elkészített CNT-mesterkeverékeket is az ikercsigás extruderen hígítottam, az APAO/CNT keverékeket 80 °C-on, a TPE/CNT keverékeket 125 °C-on.

A habosítószert tartalmazó APAO/CNT és TPE/CNT kompaundok is az ikercsigás extruderen készültek, a fentebb említett feldolgozási hőmérsékleten.

A kompaundkészítés lépéseit a 7. ábra mutatja vázlatosan.

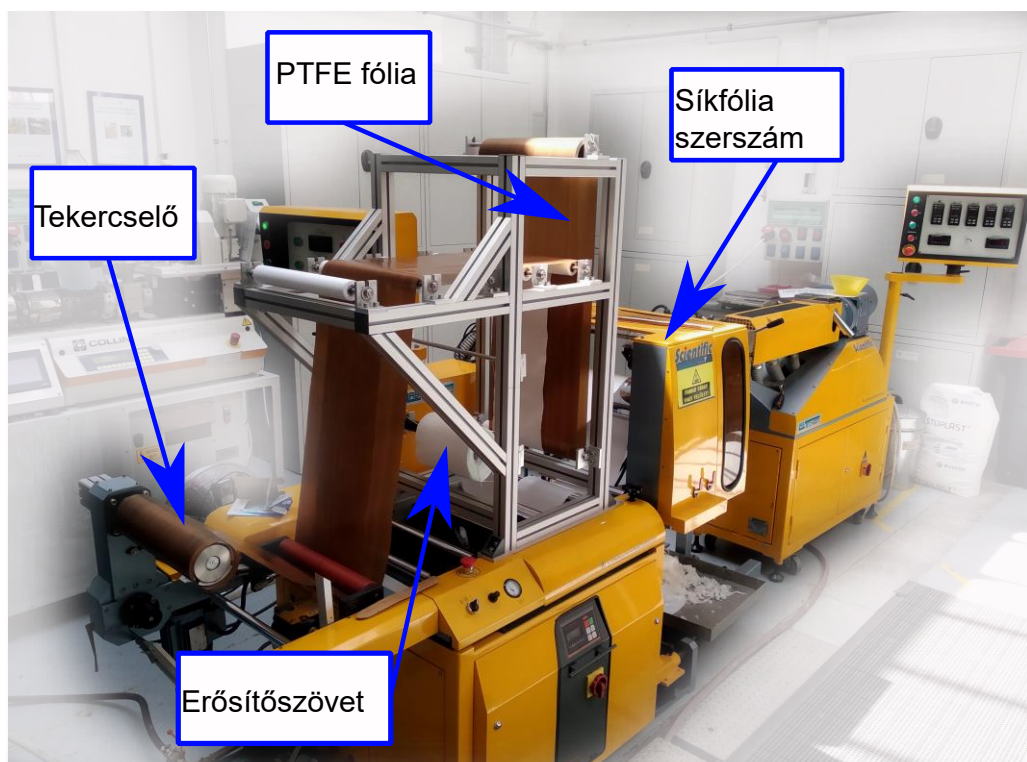


7. ábra: A kompozitok gyártásának és habosításának folyamatábrája (a) SPC_APAO, b) SPC_TPE)

3.2.3. Fóliagyártósor

A mátrixfóliák gyártása Labtech LCR 300 síkfólia gyártósoron Labtech 25-30C extruderrel (Labtech Engineering Co., Ltd. (Thaiföld, Samutprakarn)) történt, az APAO-alapú kompaundok 100 °C-os, a TPE-alapú kompaundok pedig 125 °C-os szerszámhőmérséklettel.

Míg a TPE-kompaundokhoz használható volt a hagyományos síkfóliagyártás, addig az APAO-kompaundok a ragacsosságuk miatt nem dolgozhatók fel ilyen módon. Ehhez egy már korábban kifejlesztett bevonatoló sort alkalmaztam (8. ábra), amellyel közvetlenül az erősítőszövetre lehet bevonatot készíteni, majd ezt az előgyártmányt teflonfólia segítségével elvezetni és tekerceselni [44].



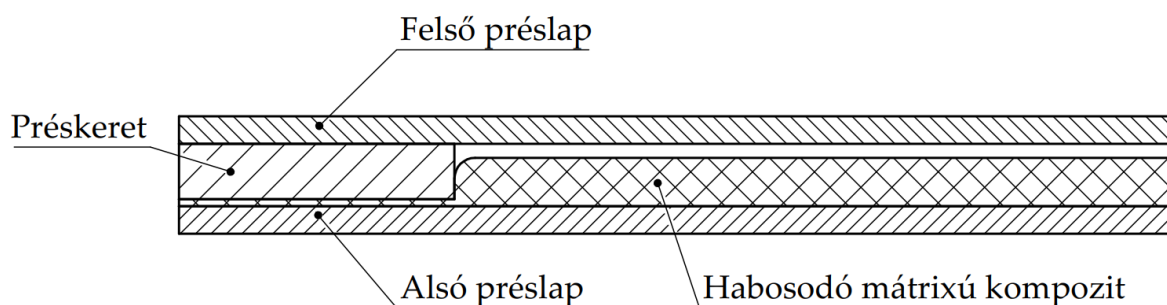
8. ábra: Az APAO-mátrixokhoz használt bevonatoló berendezés

3.2.4. A kompozitok gyártása

A kompozitok gyártása a rétegéléses eljárással történt (ld.: 3. ábra) egy Teach-Line Platen Press 200E hidraulikus préssel (Dr. Collin GmbH (München, Németország)). Az APAO-kompozitoknál az előgyártmány két bevonatolt, és a ráhelyezett bevonat nélküli szövetből állt, a TPE-kompozitok előgyártmányait 3 réteg szövetből és 2 réteg mátrixfóliából alakítottam ki, így mindegyik előgyártmány három réteg szövetből, és két réteg mátrixból álltak, amelyek váltakozva helyezkedtek el. Ezután ezeket az előgyártmányokat a présben 120 °C-on és 10 bar túlnyomással konszolidáltam.

3.2.5. A mátrixok habosítása

A mátrixok habosítása a folyamat közben fellépő erősítőszövet relaxációjának elkerülése végett egy Teach-Line Platen Press 200E hidraulikus prés használatával (Dr. Collin GmbH (München, Németország)), préskeretben történt. A habosítás hőmérséklete 135 °C, ideje 20 perc volt. A mátrix habosítása közben fellépő relaxációt úgy kerültem el, hogy a kompozit lemez kerületét egy, a kompozit lemeznél vastagabb préskeret és a prés által kifejtett nyomás (30 bar) lefogta, a habosodás pedig függőleges irányban végbe tudott menni. Az elrendezés elvi vázlatát a 9. ábra mutatja.



9. ábra: A mátrix habosításának elvi vázlata

A teljes gyártási és habosítási folyamatot a 7. ábra mutatja.

3.3. Vizsgálati módszerek

Ebben a fejezetben bemutatom az elkészített kompozitok minősítéséhez felhasznált anyagvizsgálati módszereket.

3.3.1. Pásztázó elektronmikroszkópia

A vizsgálat célja a belső keverőben elkészített CNT-mesterkeverékek és a mesterkeverékekből hígított mátrixfóliák morfológiáját elemezni tudjam, megvizsgáljam, hogy az egyes keverékeknél mennyire sikerült elosztatni a nanocsöveket, mennyire sikerült az aggregálódást elkerülni. Emellett elektronmikroszkópi képeken a kompozit szerkezetét, illetve a kialakuló habszerkezetet is minősítem. Ehhez egy JEOL JSM 6380LA (Jeol Ltd., Japán, Tokió) pásztázó elektronmikroszkópot használtam, és többféle nagyításokkal készítettem képeket a folyékony nitrogénbe mártott, kriogén módon eltört CNT-mesterkeverékek és mátrixfóliák töretfelületéről, illetve a kompozitok vágási felületéről.

3.3.2. MFI

Az MFI-vizsgálatok célja a mátrixok folyóképességének összehasonlítása a habosítás hőmérsékletén. A vizsgálatokat egy Ceast 7027.000 (Instron/Ceast (Torino, Olaszország)) MFI-berendezésen végeztem el, 2,16 kg terhelés mellett, 135 °C-on.

3.3.3. A relaxáció mértékének meghatározása

A szövetek zsugorodását a hőörögzítés után szál- és vetülékirányban vizsgáltam az (1) összefüggés szerint. A vizsgálat célja a kompozitok zsugorodásának meghatározása, amely az emelt hőmérsékleten történő konszolidáció miatt lép fel. Ennek meghatározására lemértem az előgyártmányok méretét lánc- és

vetülékirányban a gyártás előtt és után, majd ezekből számítottam a relaxáció mértékét a (1) összefüggéssel:

$$\Delta L = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100, \quad (1)$$

ahol ΔL a relaxáció mértéke (%), L_0 a kezdeti hossz (mm), L_1 pedig a konszolidáció után mért hossz (mm).

3.3.4. A kompozitok száltartalmának meghatározása

A vizsgálat célja a kompozit jellemzése az erősítőhányadával. Ehhez a (2) összefüggést használtam:

$$f = \frac{m_{szövet}}{m_{kompozit}} \cdot 100, \quad (2)$$

ahol f az adott kompozit száltartalma (%), $m_{szövet}$ az erősítőszövet tömege egy kompozit lapban (g), $m_{kompozit}$ a vizsgált kompozit lap tömege.

3.3.5. Sűrűségmérés

A vizsgálat célja a kompozitok mátrixának habosításából adódó sűrűség-csökkenésének minősítése, illetve a mátrixok sűrűség-csökkenésének követése. A mérést Sartorius Quintix (Sartorius (Göttingen, Németország), terhelhetőség: 120 g) mérlegen végeztem, ahol az 10x10 mm²-es mintát először levegőn, majd desztillált vízben megmérve a mérleg számította a minta sűrűségét.

3.3.6. Szakítóvizsgálat

A vizsgálat célja a kompozit rugalmassági modulusának és a vizsgálat során regisztrált maximális erőhöz tartozó szilárdságnak a meghatározása. A mérést Zwick Z250 szakítógépen végeztem (Zwick (Ulm, Németország), terhelhetőség: 250 kN) 5 mm/perc szakítási sebesség mellett, szobahőmérsékleten, 200 mm shosszú és 25 mm széles próbatesten, 90 mm-es befogási hosszon. Az elmozdulásokat a keresztfej elmozdulásával regisztráltam.

Továbbá szakítóvizsgálatokat végeztem a mátrixok szilárdsági tulajdonságainak meghatározása miatt. Ehhez egy Zwick Z005 szakítógépet használtam (Zwick (Ulm, Németország), terhelhetőség: 5 kN), 100 mm/perces szakítási sebességgel.

A szakítószilárdság a (3) összefüggésből adódik:

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A_0}, \quad (3)$$

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

A rugalmassági modulus a feszültség-relatív nyúlás görbe origójába húzott érintő meredeksége.

A szakadási nyúlás a (4) összefüggésből adódik:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100, \quad (4)$$

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

A habosítás hatásának vizsgálatához a sűrűsége fajlagosított rugalmassági modulus és a sűrűsége fajlagosított szakítószilárdságot alkalmaztam, amelyeket a mért értékek és a kompozit sűrűségének hányadosából képeztem.

3.3.7. Porozitás mértékének meghatározása

A porozitás egy olyan mérőszám, amely megmutatja, hogy egy habszerkezetben milyen arányban vannak jelen gázbuborékok. Ezzel a mátrixok habszerkezetét tudom számszerűen jellemezni.

A porozitás az (5) összefüggésből adódik:

$$\varepsilon_{mx} = \left(1 - \frac{\rho_{hab}}{\rho_{tömör}}\right) \cdot 100, \quad (5)$$

ahol ε_{mx} a habosított mátrix porozitása (%), ρ_{hab} a habosított mátrix sűrűsége (g/cm³), $\rho_{tömör}$ pedig a habosítatlan mátrixé (g/cm³).

3.3.8. Lefejtővizsgálat

A vizsgálat célja a kompozit rétegeinek szétválasztásához szükséges erő meghatározása, amiből a konszolidáció minőségére tudunk következtetni. A vizsgálatot Zwick Z250 szakítógépen végeztem (Zwick (Ulm, Németország), terhelhetőség: 250 kN) lefejtő fej segítségével, szobahőmérsékleten, 152 mm/perc húzási sebességgel. A méréshez 25x300 mm-es téglalap alakú próbatesteket használtam, amelyek végén a gyártás előtt a legfelső erősítő réteg alatt elhelyezett teflonfólia miatt a legfelső erősítő réteg a kompozittól elválk.

A lefejtőszilárdság a (6) összefüggés szerint adódik:

$$\tau = \frac{F_t}{b}, \quad (6)$$

ahol τ a lefejtőszilárdság (MPa), F_t az átlagos lefejtőerő (kN), b a próbatest szélessége (mm).

3.3.9. Hajlítóvizsgálat

A hajlítóvizsgálat célja a mátrix habosításának hajlítómerevségre gyakorolt hatásának meghatározása. Ehhez egy Zwick Z250 szakítógépet használtam (Zwick

(Ulm, Németország), a felszerelt erőmérő cella terhelhetősége: 20 kN), 10 mm/perc-es sebességgel és 64 mm-es alátámasztási távolsággal, 80 mm hosszú és 10 mm széles próbatesten az MSZ EN ISO 178 szabvány alapján készültek.

3.3.10. Dinamikus mechanikai analízis

A dinamikus mechanikai analízis (DMA) célja, hogy a kompozitok ismétlődő hajlítói igénybevétellel szembeni ellenállását meghatározzam a felhasználási hőmérséklettartományon, emellett alkalmas az üveges átmeneti hőmérséklet (T_g) és szobahőmérsékleti (23 °C) modulus meghatározására is. Ehhez egy TA INSTRUMENTS Q800-as (TA Instruments, Egyesült Államok) dinamikus mechanikus analizátort használtam. A mérés hőmérséklettartománya -50 és 100 °C között volt, a felfűtési sebesség 3 °C/perc, a gerjesztés pedig 1 Hz frekvenciájú és 20 µm-es amplitúdójú. A próbatest befogásához kettős kantelevet használtam.

3.3.11. Ejtő súlyos vizsgálat

A vizsgálat célja a kompozit lemezek energiaelnyelésének mérése penetrációval. A mérést Ceast Fractovis 9350 ejtődárdás ütőművel végeztem (Instron/Ceast (Torino, Olaszország)) szobahőmérsékleten, 100x100 mm²-es próbatesteken. A vizsgálathoz 22 kN terhelhetőségű dárdát használtam, 20 mm-es átmérőjű dárdavéggel. A mérés kiértékelését végző szoftver az elnyelt energiát az erő-elmozdulás diagram alatti területből számolja. Az elnyelt energiát a próbatest vastagságával fajlagosítva kapjuk a perforációs energiát a (7) összefüggés szerint.

$$E_p = \frac{E}{v_0}, \quad (7)$$

ahol E_p a perforációs energia (J/mm), E az elnyelt energia (J), v_0 a próbatest vastagsága (mm).

A habosítás hatásának vizsgálatához a sűrűsége fajlagosított perforációs energiát használtam, mely a (7) összefüggésben szereplő perforációs energia és a kompozit sűrűségének hányadosa.

A lemezek minősítéséhez penetrációs vizsgálatot végeztem, ehhez 1 m ejtési magasságot és 40 kg-os többletsúlyt (ejtődárdával együtt 45,4 kg) alkalmaztam, ami 445,3 J becsapódási energiának és 4,43 m/s-os becsapódási sebességnek felel meg.

Mivel a kompozitok vastagsága a habosodás miatt növekedett, az anyagokra jellemző erő-elmozdulás diagram helyett a jobb összevethetőség miatt a vastagságra fajlagosított erő-elmozdulás diagramot közlöm a dolgozatban. Az elnyelt energia értékeket ettől függetlenül, az erő-elmozdulás diagramok alapján számítottam.

4. KÍSÉRLETI/FEJLESZTÉSI RÉSZ

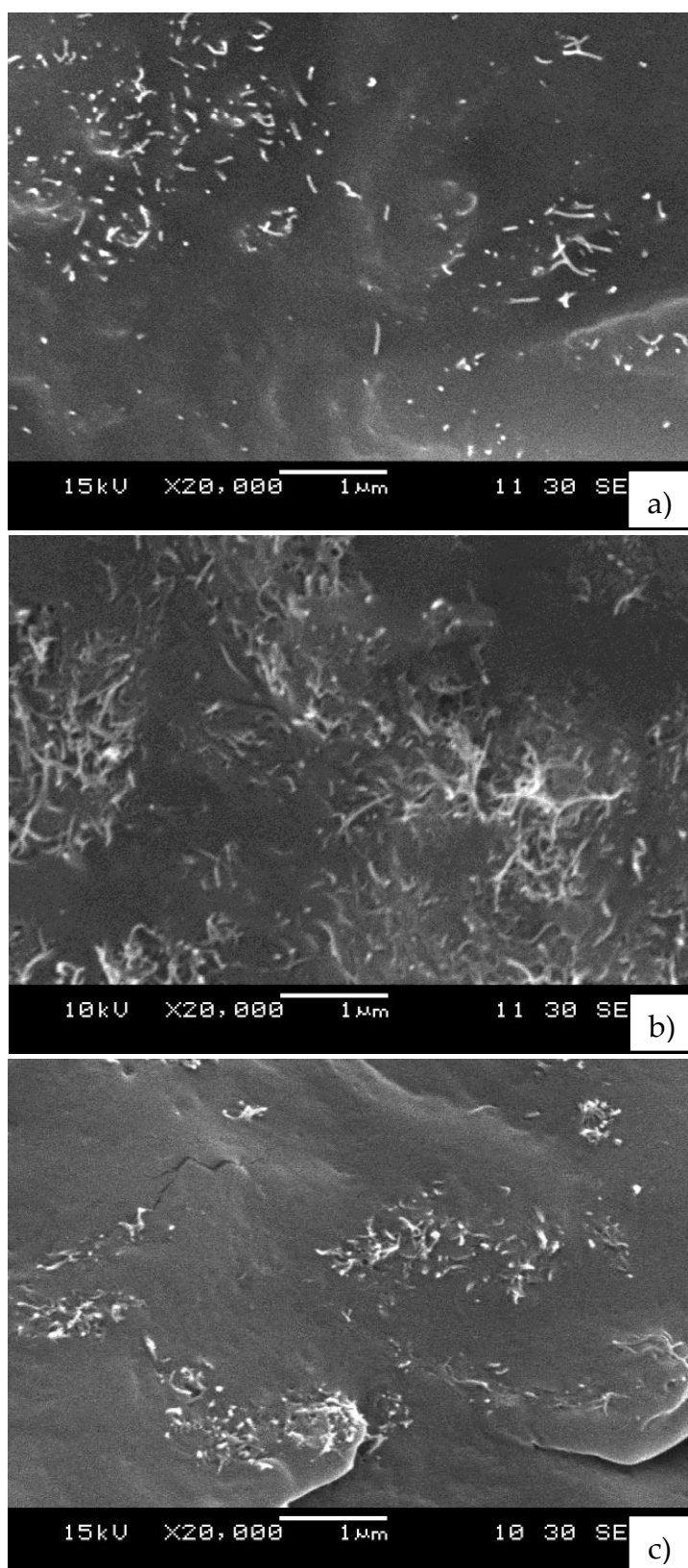
Ebben a fejezetben bemutatom a vizsgálat során kapott eredmények kiértékelését.

4.1. A mátrixfóliák vizsgálata

4.1.1. *A mesterkeverékek morfológiája*

A nanokompozitok legfontosabb követelménye és legnehezebb feladata a nanorészecskék megfelelő eloszlása. Az 5 m% CNT-tartalmú mesterkeverékek morfológiai vizsgálatakor az APAO-keverékben (10. ábra/a) a nanocsövek jó eloszlátottsága látható, kevés aggregátum jelenlétében. A TPE-keverékek (10. ábra/b) homogenitása nem volt ilyen mértékű, a szerkezetre a mátrixszal átítatott CNT-dúsulások voltak jellemzők, amelyeket sikerült helyenként szétbontani. A referenciaként elkészített PP-keverék (10. ábra/c) homogenitása volt a legrosszabb, jellemző volt az aggregátumképződés, amelyeket csak ritkán sikerült felbontani.

Tehát elmondható a CNT-mesterkeverékekről, hogy a legjobb homogenitása (a jelentős túltöltöttséget jelentő 5 m%-nyi CNT-tartalom mellett is) az APAO-mesterkeveréknek volt, amely háttérében az APAO kis viszkozitása állhat, amely segítheti a mátrix bejutását az aggregátumokba, és azok felbontását.

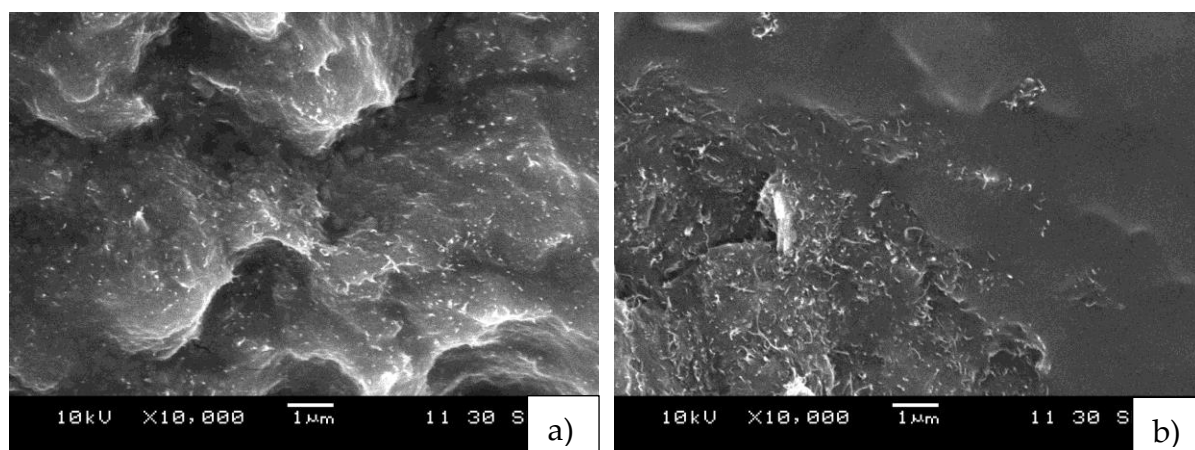


10. ábra: SEM-felvételek a CNT-mesterkeverékekről (a) APAO; b) TPE; c) PP)

4.1.2. A mátrixok morfológiája

A CNT-tartalmú mátrixfóliákat mutatja: azaz a mesterkeverékhez képest ezek a fóliák átestek egy ikercsigás extrúzió és egy síkfólia gyártáshoz tartozó egycsigás extrúzió, valamint egy hígítási lépésen. Itt PP-alapú keveréket nem vizsgáltam, hiszen abból nem készült mátrix.

A SEM-felvételek alapján a mesterkeverékekhez hasonló tendencia figyelhető meg: az APAO/CNT fóliákban az aggregátumképződés elenyésző és jellemző a kiváló elosztatottság; a TPE/CNT fóliákban pedig továbbra is megtalálhatók a mátrixszal átítatott CNT-dúsulások. Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a két extrúziós folyamat jelentősen javította a CNT eloszlását: az APAO-ban még jobban feloszlottak az aggregátumok, a TPE-ben pedig sikerült a dúsulásokról helyileg még több nanocsövet leszakítani.



11. ábra: SEM-felvételek a mátrixfóliákról (a) APAO/CNT; b) TPE/CNT)

4.1.3. MFI

A mátrixok MFI-értékeit a 2. táblázat tartalmazza. Az értékekből jól látható, hogy míg az APAO már ezen a hőmérsékleten is kisebb viszkozitású, addig a TPE jóval nagyobb viszkozitással rendelkezik. Ez alátámasztja azt a tapasztalatot, hogy az APAO már 100 °C-on is könnyedén feldolgozható, a TPE feldolgozása pedig még 125 °C-on is nehézkes volt. Megfigyelhető továbbá az is, hogy a CNT-vel való társítás valamelyest csökkentette a mátrixok folyási mutatószámát a töltöttség miatt.

Mátrix	MFI (g/10 perc; 2,16 kg, 135 °C)
APAO	41,6 ± 5,2
APAO/CNT	39,6 ± 7,4
TPE	1,1 ± 0,2
TPE/CNT	1,0 ± 0,1

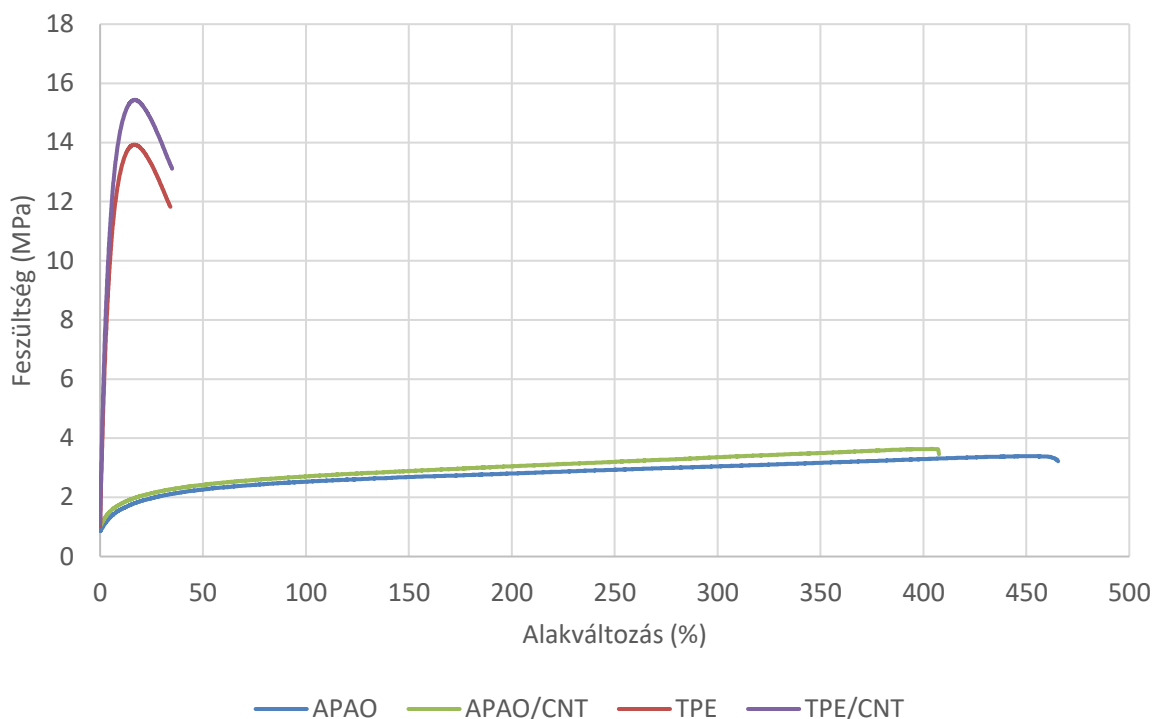
2. táblázat: A mátrixok MFI-értékei 135 °C-on, 2,16 kg terhelés alkalmazásával

4.1.4. A mátrixok szakítóvizsgálata

A 3. táblázat a mátrixfóliák szilárdsági adatait, a 12. ábra a jellemző szakítógörbét mutatja. Az eredményekből jól látható, hogy a TPE jóval nagyobb szilárdsággal rendelkezik, mint az APAO, ebből adódóan a szakadási nyúlása jóval kisebb. Emellett az is látszik, hogy a nanocsővel való erősítés sikeresen növelte a mátrixok szilárdságát.

Mátrix	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)
APAO	3,22 ± 0,22	441,9 ± 9,0
APAO/CNT	3,30 ± 0,29	430,6 ± 18,8
TPE	13,62 ± 0,19	16,5 ± 0,2
TPE/CNT	14,66 ± 0,49	16,7 ± 0,3

3. táblázat: A mátrixfóliák szilárdsági értékei



12. ábra: A mátrixfóliákra jellemző szakítógörbék

4.1.5. A mátrixfóliák sűrűsége

A 4. táblázat mutatja a mátrixfóliák sűrűségeit. Jól látható, hogy a mátrix habosítása minden esetben csökkentette a kompozit sűrűségét, azonban ez a csökkenés az APAO-mátrixú kompozitok esetében sokkal jelentősebb volt. Ennek a háttérében több jelenség is állhat. Egyrészt, az APAO egy sokkal kisebb szilárdságú (4.1.4. fejezet) és folyósabb (4.1.3. fejezet) anyag, mint a TPE, ezáltal a mikrogöngyök sokkal könnyebben tudtak felfúvódni. Emellett az APAO ragadósabb viselkedése a mikrogöngyök jobb beágyazottságát is segíthette, ami a habosodást is megkönnyíthette. A másik ok a TPE-mátrixok feldolgozásában keresendő: a beállított feldolgozási hőmérséklet mind a kompaund elkészítéséhez szükséges két extrúziós lépésnél, mind pedig a síkfóliagyártásnál 125 °C volt, ami a mikrogöngyök expanziójának kezdeti hőmérséklete. Ennek következtében a mikrogöngyök expandáltak, azonban az ismételt hőterhelés és nyírás hatására egy részük összeomolhatott, ezáltal a későbbi, magasabb hőmérsékleten elvégzett habosítás nem volt olyan hatékony. Ez a jelenség az APAO-nál nem lépett fel, ugyanis azt fel tudtam dolgozni 100 °C-on, jóval a mikrogöngyök expanziós hőmérséklet-tartománya alatt.

Emellett az is megfigyelhető, hogy a nanocsővel töltött mátrixok habosítása kevésbé volt hatásos, mint a töltetlen mátrixoké. Ennek a háttérében a nanocsövek által biztosított nagyobb szilárdság áll.

Mátrix	Sűrűség (g/cm³)	Mátrix	Sűrűség (g/cm³)
APAO	0,729 ± 0,006	TPE	0,887 ± 0,006
APAO habosítva	0,462 ± 0,009	TPE habosítva	0,723 ± 0,003
APAO/CNT	0,730 ± 0,002	TPE/CNT	0,890 ± 0,002
APAO/CNT habosítva	0,597 ± 0,016	TPE/CNT habosítva	0,784 ± 0,003

4. táblázat: A mátrixfóliák sűrűségének változása a habosítás hatására

4.1.6. A mátrixok porozitása

A habosított mátrixok porozitásait az 5. táblázat tartalmazza. Itt is hasonló tendencia figyelhető meg, mint a sűrűségeknel: a legjobb értéket az APAO-habok érték el a kis folyóképeségük és szilárdságuk miatt. Emellett az is jól megfigyelhető, hogy a porozitást a nanocsövek hozzáadása mindkét mátrixanyagnál csökkentette, aminek a háttérében a nanocsövek erősítő hatása állhat.

Mátrix	Porozitás (%)
APAO habosítva	36,7 ± 1,4
APAO/CNT habosítva	18,2 ± 2,3
TPE habosítva	18,5 ± 0,3
TPE/CNT habosítva	11,9 ± 0,3

5. táblázat: A habosított mátrixok porozitásai

4.2. A kompozitok minősítése

4.2.1. Száltartalom és relaxáció

A 6. táblázat tartalmazza a kompozitok jelölését, a száltartalmat és a relaxációt. Látható, hogy a 120 °C-on végzett konszolidáció miatt a relaxáció mind lánc-, mind vetülékirányban igen kicsi, ez azt jelzi, hogy a szalagok molekuláris orientációvesztése nem volt jelentős a konszolidálás során.

Kompozit jelölése	Mátrix	Szál-tartalom (%)	Relaxáció (%)	
			Láncirány	Vetülék-irány
SPC_APAO	APAO	41,41 ± 1,94	0,75 ± 0,35	1,00 ± 0,01
SPC_APAO/CNT	APAO/CNT	46,54 ± 1,23	0,87 ± 0,17	1,25 ± 0,34
SPC_TPE	TPE	40,16 ± 0,52	0,74 ± 0,33	1,01 ± 0,03
SPC_TPE/CNT	TPE/CNT	40,16 ± 0,58	0,76 ± 0,36	1,29 ± 0,37

6. táblázat: A kompozitok jelölései, száltartalmai és relaxációja

4.2.2. Sűrűség

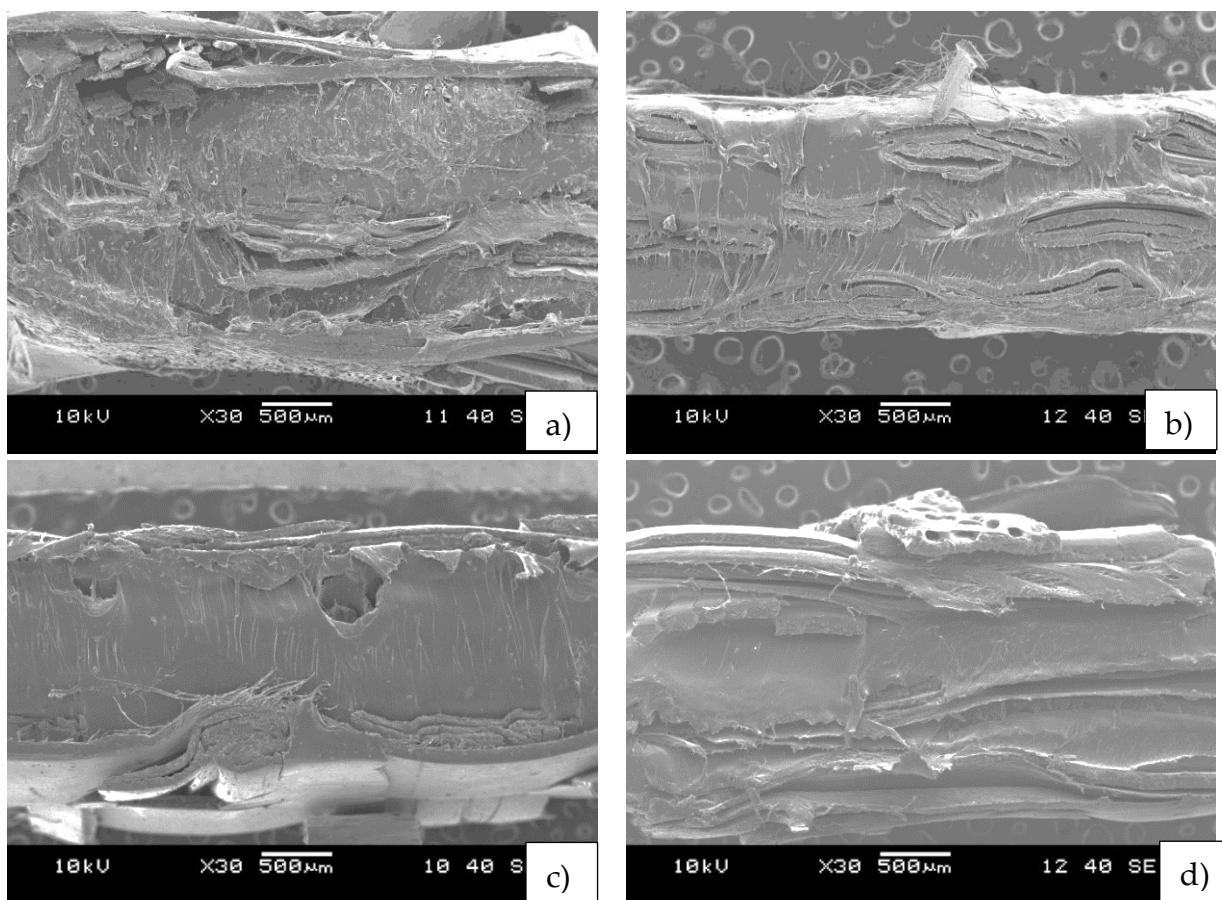
Az 7. táblázat tartalmazza a kompozitok sűrűség értékeit. Az értékekből a mátrixokhoz hasonló tendencia látható, miszerint az APAO-mátrixú kompozitok sűrűségcsökkenése jóval jelentősebb a jó folyóképeség és alacsony feldolgozási hőmérséklet miatt, mint a TPE-mátrixú kompozitoké. Emellett itt is megfigyelhető, hogy a CNT által biztosított nagyobb szilárdság kevésbé hatékony habosítással jár.

Kompozit	Sűrűség (g/cm ³)	Kompozit	Sűrűség (g/cm ³)
SPC_APAO	0,811 ± 0,006	SPC_TPE	0,836 ± 0,006
SPC_APAO habosítva	0,487 ± 0,015	SPC_TPE habosítva	0,729 ± 0,019
SPC_APAO/CNT	0,811 ± 0,007	SPC_TPE/CNT	0,832 ± 0,002
SPC_APAO/CNT habosítva	0,623 ± 0,007	SPC_TPE/CNT habosítva	0,749 ± 0,015

7. táblázat: A kompozitok sűrűségének változása a mátrix habosításának hatására

4.2.3. Morfológiai szerkezet

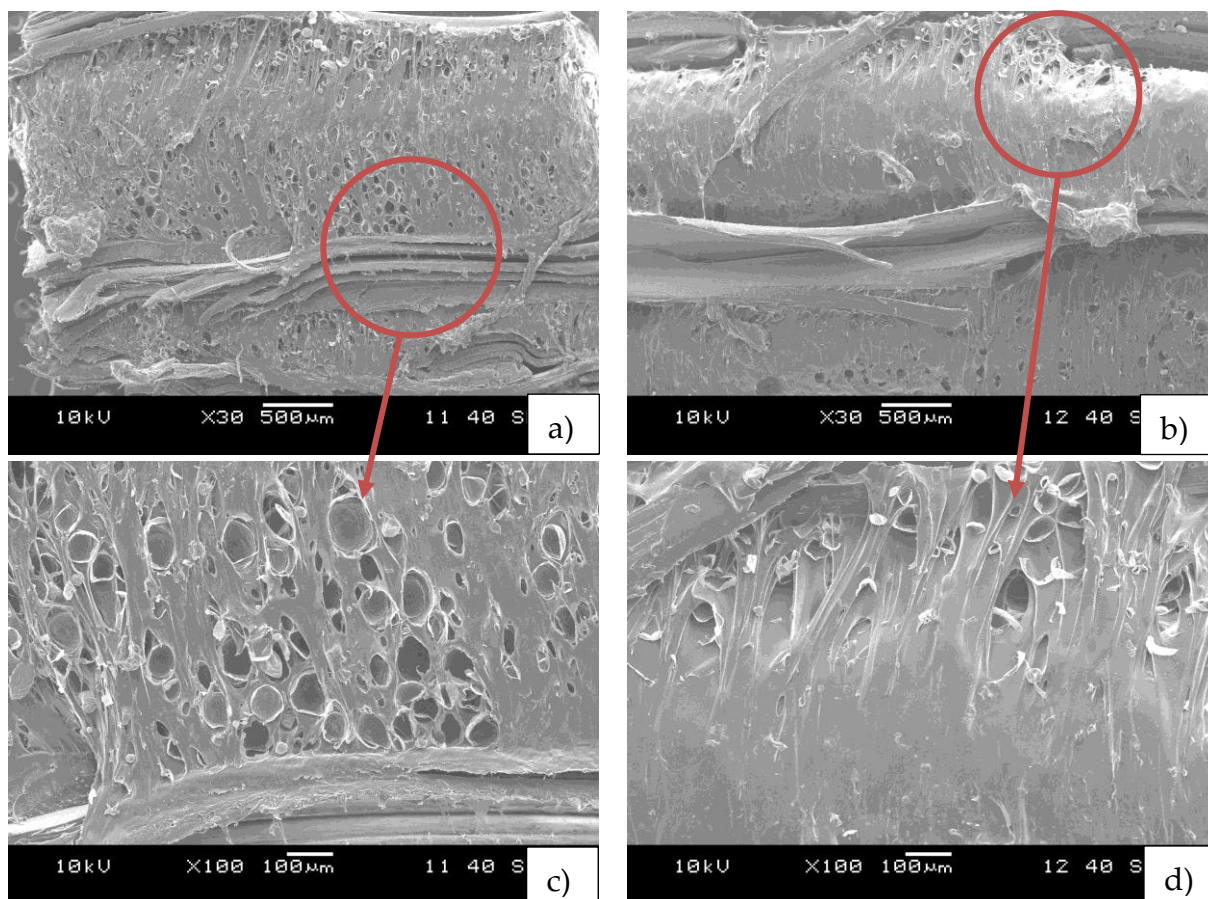
A 13. ábra mutatja a kompozitok keresztmetszeteit. A felvételekről megfigyelhető, hogy a mátrix minden esetben jól átítatta a szöveteket, azonban az is megfigyelhető, hogy az APAO (13. ábra/a és b) átnedvesítő képessége a ragacsos viselkedése és a jobb folyóképesége (4.1.3 fejezet) miatt jobb, mint a TPE-é (13. ábra/c és d).



13. ábra: SEM-felvételek a habosítatlan mátrixú kompozitokról (a) SPC_APAO, b) SPC_APAO/CNT, c) SPC_TPE, d) SPC_TPE/CNT)

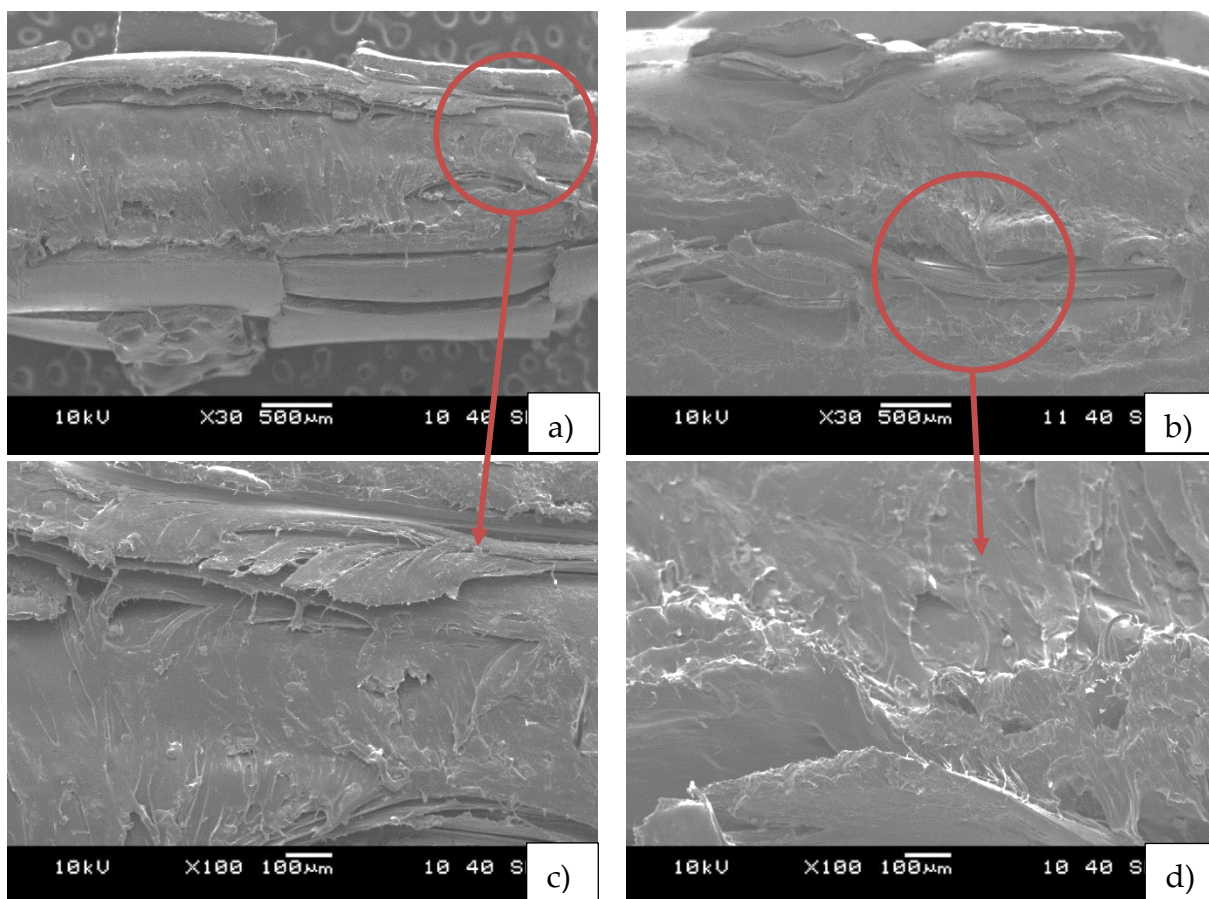
A 14. ábra a habosodás hatását mutatja az APAO-mátrixú kompozitok esetében. A felvételeken jól látható, hogy ugyan a habosodás a teljes keresztmetszetben végbement, a felső mátrix rétegben sokkal több habcella keletkezett, mint az alsóban. Ennek az oka az lehet, hogy míg a felső réteg szabadon tudott növekedni, addig az alsó réteg a felső által korlátozva volt, így az nehezebben tudott habosodni. Emellett a habosodás hőmérsékletén a szövet relaxálódik, azaz az erősen orientált szalagok a hő hatására összeugranak. Ennek hatására egy erőhatás alakul ki, amely a habosodást vissza tudja fogni.

A felvételeken megfigyelhető az is, hogy a habcellák néhol úgy alakultak ki, hogy emiatt a mátrix és az erősítőszövet helyileg elváltak egymástól (14. ábra/c). Az is látható, hogy a CNT-vel töltött mátrixokban (14. ábra/b és d) kevesebb habcella tudott kialakulni a mátrix nagyobb szilárdsága miatt.



14. ábra: SEM-felvételek a habosított APAO-mátrixú kompozitokról (a) és c): SPC_APAO, b) és d): SPC_APAO/CNT)

A 15. ábra a TPE-mátrixú kompozitok keresztmetszetét mutatja a mátrixok habosítása után. Az APAO-val összehasonlítva jóval kevesebb habcella figyelhető meg, amely alátámasztja a mért sűrűségértékek közti különbséget.



15. ábra: SEM-felvételek a habosított TPE-mátrixú kompozitokról (a) és c): SPC_TPE, b) és d): SPC_TPE/CNT)

4.2.4. Lefejtővizsgálat

A kompozitok lefejtőszilárdságait a 8. táblázat tartalmazza. Jól látható, hogy az APAO mátrixú kompozitok lefejtőszilárdsága jóval nagyobb, azaz az APAO sokkal jobban átítatta a szöveteket, mint a TPE, ami jól egybevág a SEM-felvételekkel. Ebből arra lehet következtetni, hogy az APAO-mátrixú kompozitok konszolidációja jobb minőségű. A TPE-kompozitok rosszabb minőségű konszolidációja mögött az is állhat, hogy a TPE szerkezetileg egy etilén-propilén blokk kopolimer, amely a hosszabb etilén-szegmensek révén nem képes olyan jó minőségű adhézióra, mint a jobbára propilén ismétlődő egységekből álló APAO. Emellett az is megfigyelhető, hogy a habosítás hatására valamelyest csökkent ez az érték, ennek háttérében a SEM-felvételeken is látott részleges elválások állhatnak.

Kompozit	Lefejtőszilárdság (N/mm)	Kompozit	Lefejtőszilárdság (N/mm)
SPC_APAO	2,69 ± 0,86	SPC_TPE	0,77 ± 0,05
SPC_APAO habosítva	1,18 ± 0,79	SPC_TPE habosítva	0,67 ± 0,08
SPC_APAO/CNT	2,43 ± 0,88	SPC_TPE/CNT	0,66 ± 0,04
SPC_APAO/CNT habosítva	1,52 ± 0,42	SPC_TPE/CNT habosítva	0,61 ± 0,06

8. táblázat: A lefejtővizsgálatok eredményei

4.2.5. Hajlítóvizsgálat

A hajlítóvizsgálat eredményeit a 9. táblázat tartalmazza, a kompozitokra jellemző hajlítógörbék a 16. ábra mutatja. Mivel a próbatestek nem törtek el, a kiértékelés a határhajlító feszültség meghatározásával történt.

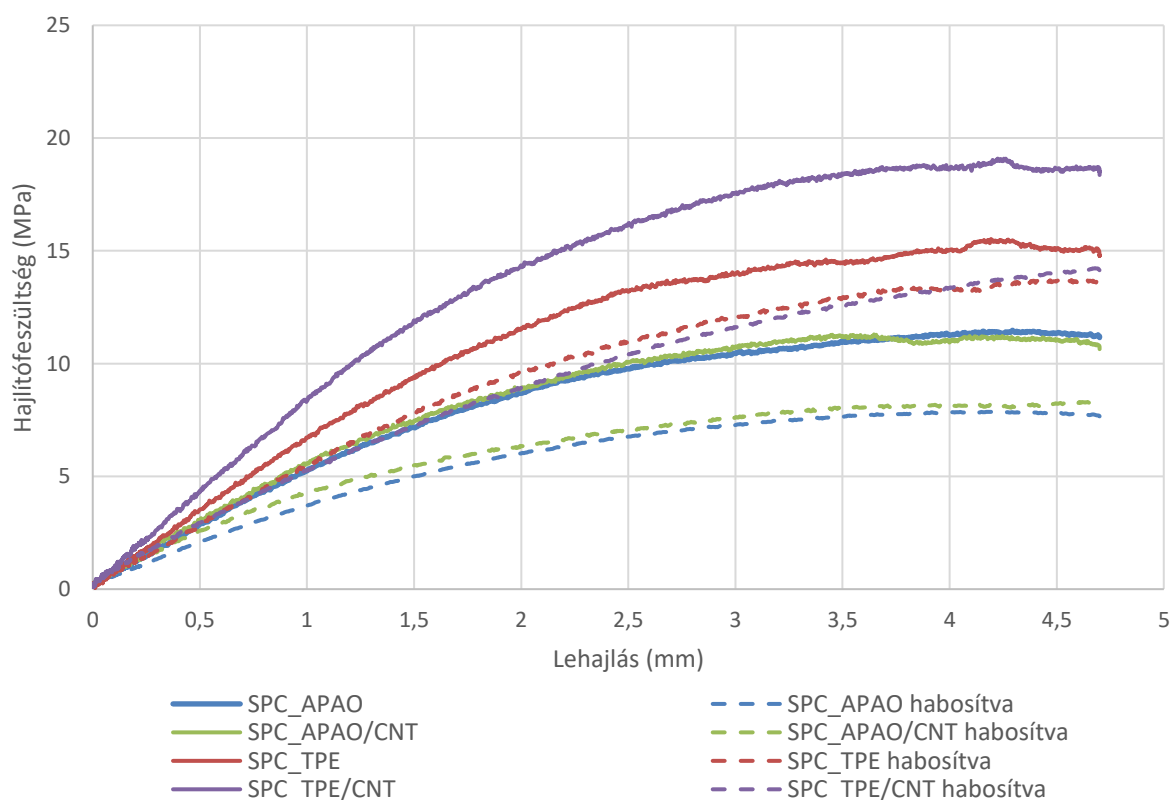
Az eredményekből jól látható, hogy a TPE-mátrixú kompozitok merevsége jóval nagyobb az APAO-mátrixúakénál. Ennek oka a mátrixok jellemzőiben keresendő, a TPE szilárdsági jellemzői rendre nagyobbak voltak az APAO-nál (4.1.4. fejezet).

Emellett megfigyelhető, hogy a mátrixok habosítása rontott a hajlítómerevségen, azonban ez a romlás a kompozitok sűrűségére viszonyítva eltűnik, a fajlagosított mérőszámok közel azonosak mint a tömör mátrixú kompozitokhoz tartozók.

Továbbá nagyon jól látszik a mátrix nanoerősítésének merevségnövelő hatása is: mindkét mátrixú kompozit hajlítómerevsége jelentősen növekedett a CNT-vel való társítás hatására, ezzel együtt pedig nem váltak merevebbé a kompozitok, hiszen törés egyik esetben sem következett be.

Kompozit	Hajlító rugalmassági modulus (MPa)	Sűrűsége fajlagosított hajlító rugalmassági modulus (MPa·cm ³ /g)	Határhajlító feszültség (MPa)	Sűrűsége fajlagosított határhajlító feszültség (MPa·cm ³ /g)
SPC_APAO	542,7 ± 46,8	669,0 ± 60,9	10,9 ± 0,5	13,4 ± 0,5
SPC_APAO habosítva	339,2 ± 42,5	695,1 ± 74,7	7,5 ± 0,4	15,6 ± 0,8
SPC_APAO/CNT	614,2 ± 55,7	760,7 ± 70,2	10,4 ± 0,73	12,9 ± 0,9
SPC_APAO/CNT habosítva	480,2 ± 15,1	767,4 ± 20,7	8,14 ± 0,16	13,0 ± 0,1
SPC_TPE	611,7 ± 32,9	732,5 ± 37,1	14,5 ± 1,0	17,3 ± 1,2
SPC_TPE habosítva	563,9 ± 34,8	774,0 ± 56,6	15,2 ± 1,4	20,8 ± 1,9
SPC_TPE/CNT	816,8 ± 17,9	981,3 ± 18,0	18,3 ± 0,8	22,0 ± 0,9
SPC_TPE/CNT habosítva	580,1 ± 34,2	776,3 ± 52,3	15,1 ± 0,9	20,2 ± 1,7

9. táblázat: A hajlítóvizsgálatok eredményei



16. ábra: Az egyes kompozitokra jellemző hajlítógörbék

4.2.6. DMA

A DMA-mérésből meghatározott T_g értékeket és a szobahőmérsékleti moduluszt a 10. táblázat tartalmazza, a DMA-görbéket a 17. ábra mutatja.

A T_g értékeken észrevehető, hogy a habosodás hatására valamelyest csökkennek, ez megfelel a szakirodalomban talált tendenciáknak [37]. Továbbá megfigyelhető, hogy ez a csökkenés pedig a porózusabb szerkezetű APAO-mátrixos kompozitoknál jelentősebb.

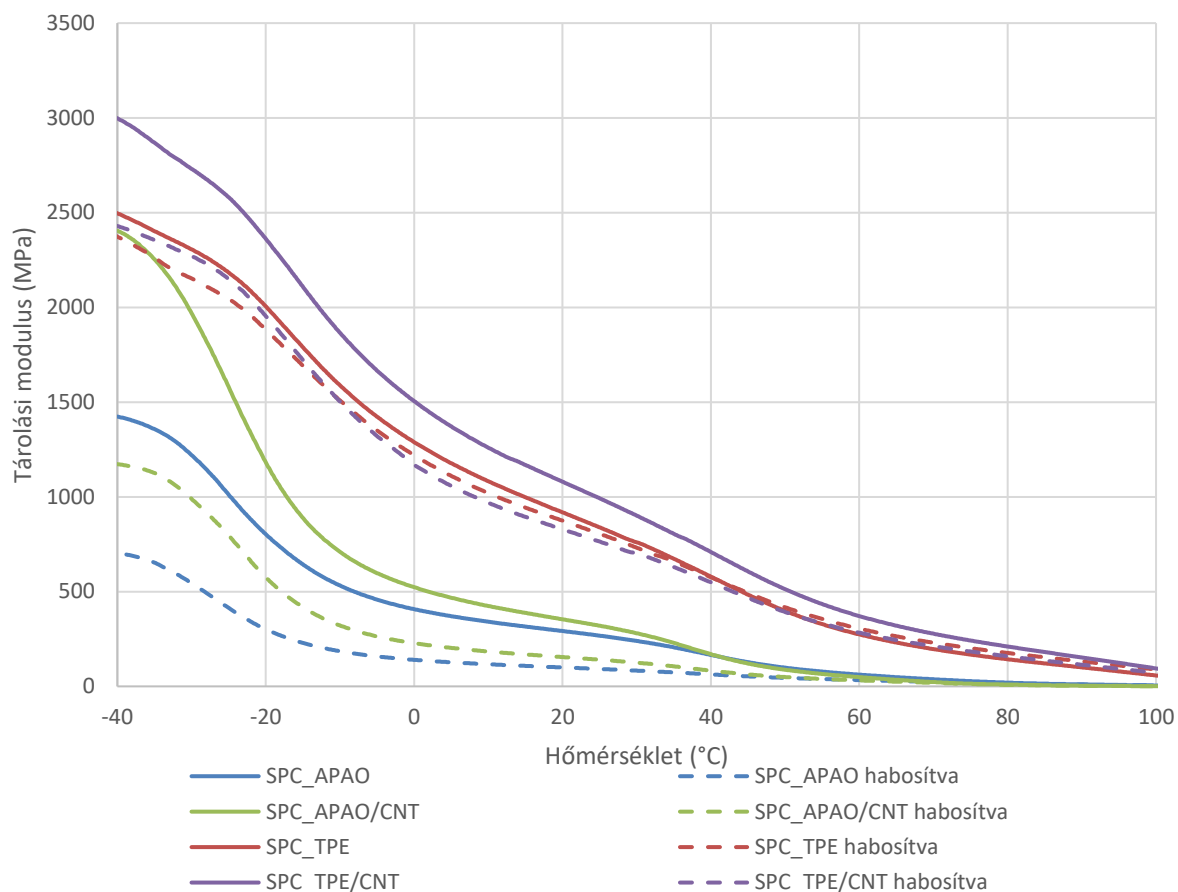
Mindezek mellett az is látható az eredményekből, hogy a CNT alkalmazásával a T_g valamelyest növekedett. Ez azzal magyarázható, hogy a nanocsövek a molekulák mozgását gátolják, ezért valamivel magasabb hőmérséklet szükséges a részecskemozgások beindulásához. Ezt alátámasztja az is, hogy a homogénebb APAO/CNT-mátrixok esetén ez a növekmény nagyobb, mint a kevésbé homogén TPE/CNT mátrixoknál.

A szobahőmérsékleten mért modulusok esetén hasonló tendenciák olvashatók le, mint a hajlítóvizsgálatoknál. Megfigyelhető, hogy a jobb szilárdsági tulajdonságokkal rendelkező TPE mátrixanyagként a kompozitnak is nagyobb merevséget biztosított. Látható, hogy a habosítás csökkentette a moduluszt, ez a csökkenés pedig a jobban habosodó APAO-mátrixú kompozitoknál sokkal jelentősebb volt. Emellett jól látható a CNT modulusnövelő hatása is, a kompozitok közül rendre a CNT-vel társított mátrixúak modulusai emelkedtek ki.

A görbék alakjából több következtetés is levonható. A hőmérséklet emelkedésével jelentősen csökken mindegyik kompozit modulusa, azonban ez a csökkenés az APAO-mátrixú kompozitok esetén jóval drasztikusabb, és korábban is végbemegy. Ennek az oka, hogy az APAO egy alacsony olvadáspontú, kismolekulájú anyag, amely a hőmérséklet emelésével könnyen folyóssá válik. Ezzel szemben a modulus-csökkenés a TPE-mátrixú kompozitoknál kevésbé jelentős, ugyanis a TPE ömledékszilárdsága nagyobb, mint az APAO-é. A görbékről leolvashatók a hajlítóvizsgálatnál (4.2.5. fejezet) is tapasztalt jelenségek, azaz a mátrix CNT-vel való társítása minden esetben növelte, a mátrix habosítása pedig csökkentette a moduluszt.

Kompozit	T_g (°C)	Szobahőmérsékleti modulus (MPa, 23 °C-on)
SPC_APAO	-25,1	278
SPC_APAO habosítva	-27,1	95
SPC_APAO/CNT	-23,2	334
SPC_APAO/CNT habosítva	-24,9	146
SPC_TPE	-16,7	872
SPC_TPE habosítva	-17,0	834
SPC_TPE/CNT	-15,9	1029
SPC_TPE/CNT habosítva	-16,3	829

10. táblázat: Az egyes kompozitok üveges átmeneti hőmérsékletei



17. ábra: A kompozitok DMA-görbéi

4.2.7. Szakítóvizsgálat

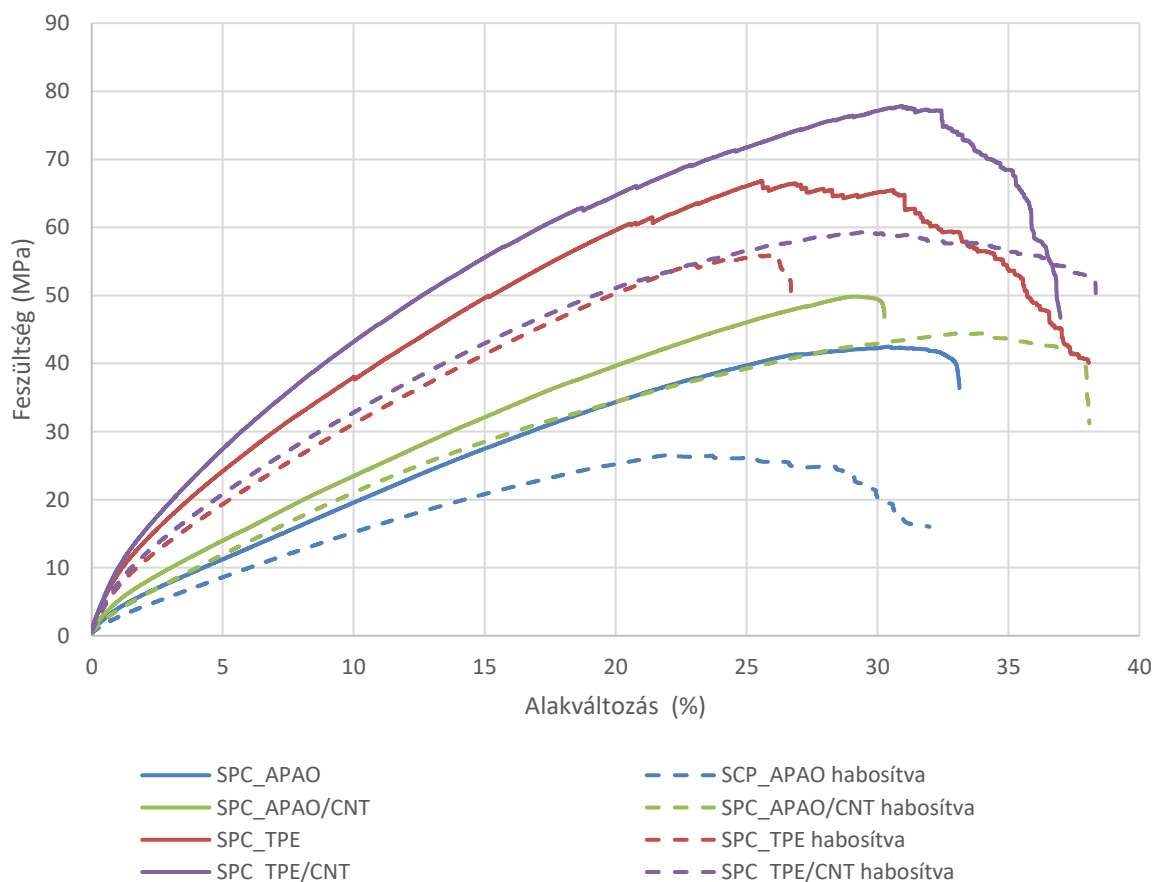
A 11. táblázat a szakítóvizsgálatok eredményeit, a 18. ábra pedig a kompozitokra jellemző szakítógörbéket mutatja. Jól látható, hogy az APAO-mátrixú kompozitok szilárdsági értékei rendre elmaradnak a TPE-mátrixú kompozitoktól az APAO mátrix által biztosított gyengébb mechanikai tulajdonságai miatt. Ez a tendencia megegyezik a hajlítóvizsgálatoknál és a DMA-vizsgálatnál (4.2.5. és 0. fejezetek) tapasztalttal. A görbék alakjában is felfedezhető némi eltérés: a TPE-kompozitok görbéiben az erőmaximum utáni visszaesés kevésbé volt hirtelen, sokkal fokozatosabb volt.

Továbbá megfigyelhető az is, hogy a habosítás hatására kialakuló porózus szerkezet miatt ugyan romlottak a mechanikai tulajdonságok, ezek a romlások a sűrűsége történő fajlagosítás után eltűnnek, néhol javulnak is kis mértékben a habosítás után.

Látható, hogy a mátrixok nanocsővel való erősítésével sikerült jelentős növekedést elérni a kompozitok modulusában és a szakítószilárdságában is. Emellett az is megfigyelhető, hogy a nanoerősítés hatására a kompozitok nyúlása kis mértékben csökkent csak. Ennek hátterében az állhat, hogy a jól elosztatott nanocsövek nem nagy valószínűséggel alkottak hibahelyként funkcionáló aggregátumokat.

Kompozit	Rugalmassági modulus (MPa)	Sűrűsége fajlagosított rugalmassági modulus (MPa·cm ³ /g)	Szakító-szilárdság (MPa)	Sűrűsége fajlagosított szakító-szilárdság (MPa·cm ³ /g)	Szakadási nyúlás (%)
SPC_APAO	453 ± 25	558 ± 30	43,5 ± 1,1	53,5 ± 1,4	31,8 ± 1,7
SPC_APAO habosítva	265 ± 25	551 ± 5	24,5 ± 1,2	50,9 ± 4,7	24,4 ± 2,1
SPC_APAO/CNT	499 ± 20	614 ± 23	50,7 ± 4,7	62,3 ± 5,1	30,4 ± 4,1
SPC_APAO/CNT habosítva	398 ± 14	635 ± 21	42,8 ± 1,6	70,9 ± 1,8	33,2 ± 2,5
SPC_TPE	934 ± 24	1120 ± 38	63,3 ± 3,2	76,1 ± 3,4	25,0 ± 2,2
SPC_TPE habosítva	824 ± 25	1123 ± 39	55,8 ± 2,7	76,6 ± 5,1	25,9 ± 1,9
SPC_TPE/CNT	1034 ± 21	1243 ± 28	75,3 ± 2,1	90,5 ± 2,5	31,8 ± 2,6
SPC_TPE/CNT habosítva	875 ± 23	1160 ± 36	54,8 ± 2,8	73,2 ± 4,1	30,4 ± 1,8

11. táblázat: A szakítóvizsgálatok eredményei



18. ábra: A kompozitokra jellemző szakítógörbék

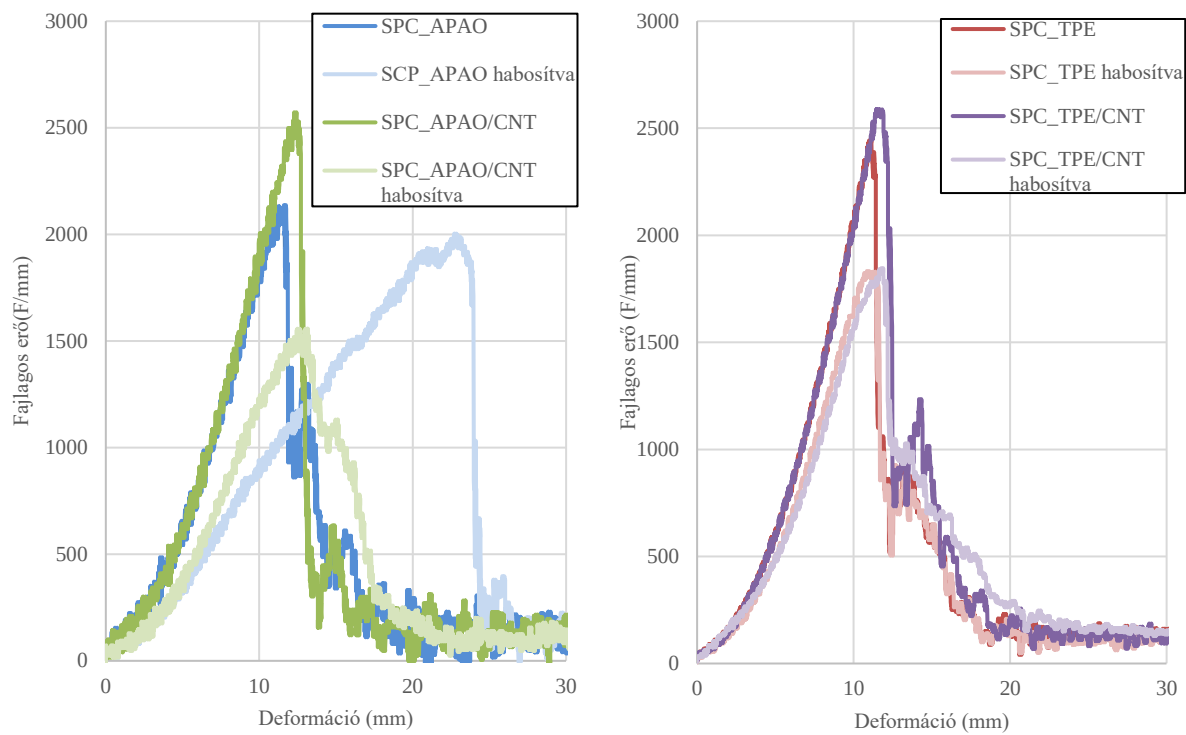
4.2.8. Ejtősúlyos vizsgálat

Az ejtősúlyos vizsgálat eredményeit a 12. táblázat tartalmazza, az egyes kompozitokra jellemző fajlagos erő-elmozdulás görbéket a 19. ábra mutatja. Az eredményekből látható, hogy habosítás nélkül a TPE-mátrixú kompozitok által elnyelt energia több volt, mint az APAO-mátrixúaké, mind sűrűségre, mint vastagságra fajlagosítva. Ennek a hátterében az állhat, hogy a TPE-mátrixú kompozitok konszolidációja lényegesen rosszabb minőségű (4.2.4 fejezet), aminek következtében a jellemzőbb tönkremenetel a több energiát elnyelő száلكihúzóadás és rétegelválás. Ezzel szemben az APAO-mátrixú kompozitok konszolidációja jobb minőségű, a szalagok jobban beágyazódtak a mátrixba, ezáltal a száلكihúzóadás helyett sokkal jellemzőbb volt a kevesebb energiaelnyeléssel járó szálszakadás (a jellemző tönkremeneteket a 20. ábra mutatja).

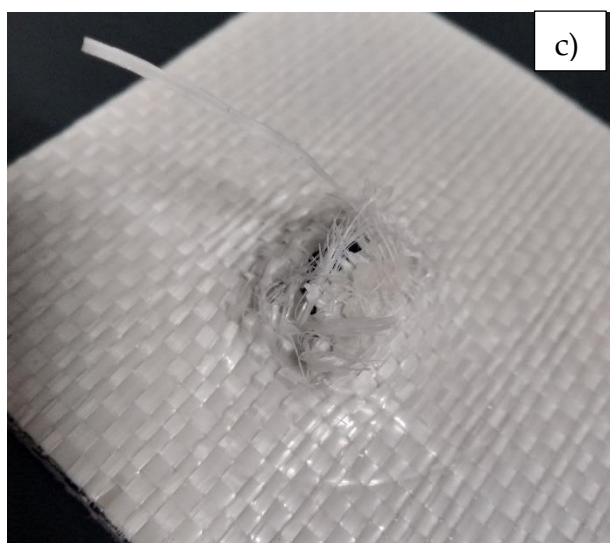
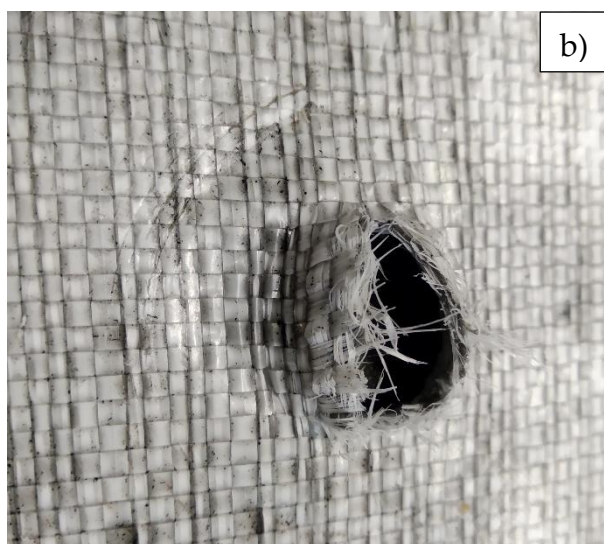
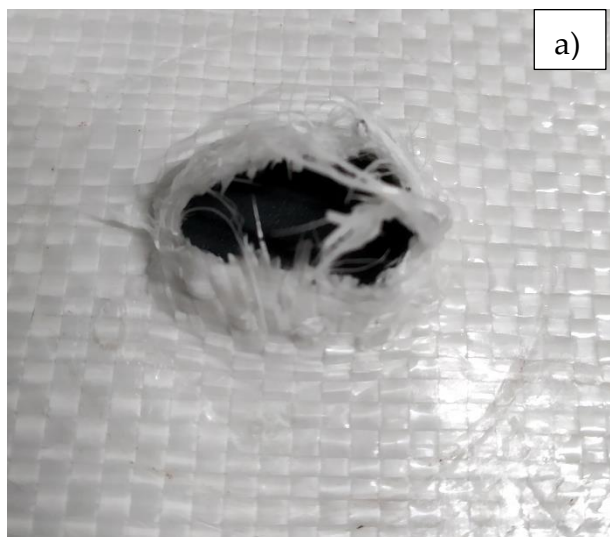
A habosodás azonban megfordította ezt a különbséget: a legjobban teljesítő kompozitok a habosított APAO-mátrixúak voltak, az ezek által elnyelt energia kiemelkedően magas volt. Ennek az oka a jobb habosodás (4.1.5 és 4.2.2 fejezetek), a kialakuló habszerkezet egyrészt a vastagság növelése révén, másrészt a megfelelő habszerkezet nagyobb elmozdulást tesz lehetővé az összenyomódása során. Ugyanígy megfigyelhető a TPE-mátrixú kompozitok energiaelnyelésének növekedése a habosítás után, azonban ez a növekedés a rosszabb habosodás miatt kevésbé jelentős. A nanoerősítés hatása az elnyelt energiaértékekben is meglátszik.

Kompozit	Vastagság (mm)	Elnyelt energia (J)	Perforációs energia (J/mm)	Sűrűségre fajlagosított perforációs energia (J·cm ² /g)
SPC_APAO	1,80 ± 0,03	27,74 ± 1,57	15,12 ± 1,08	204,9 ± 13,1
SPC_APAO habosítva	3,40 ± 0,04	73,31 ± 12,42	21,58 ± 3,82	441,4 ± 92,2
SPC_APAO/CNT	1,9 ± 0,10	28,89 ± 3,43	15,29 ± 2,56	189,2 ± 31,7
SPC_APAO/CNT habosítva	2,7 ± 0,10	42,86 ± 0,61	15,86 ± 0,44	253,7 ± 31,2
SPC_TPE	1,85 ± 0,03	32,18 ± 4,45	17,36 ± 2,19	207,7 ± 26,2
SPC_TPE habosítva	2,36 ± 0,26	40,72 ± 1,25	17,44 ± 2,23	239,1 ± 30,6
SPC_TPE/CNT	1,92 ± 0,03	37,11 ± 1,92	19,35 ± 1,31	232,4 ± 15,7
SPC_TPE/CNT habosítva	2,68 ± 0,11	48,42 ± 0,83	18,03 ± 0,91	240,6 ± 12,2

12. táblázat: Az ejtősúlyos vizsgálatok eredményei



19. ábra: A kompozitokra jellemző relatív erő-elmozdulás diagramok



20. ábra: A kompozitokra jellemző tönkremeneteli módok (a) SPC_APAO, b) SPC_APAO/CNT, c) SPC_TPE, d) SPC_TPE/CNT)

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatomban kis sűrűségű, habosított, illetve nanorészecskével társított mátrixú önerősített polipropilén kompozitokat fejlesztettem és vizsgáltam a mátrix módosításának a kompozitok morfológiájára és mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásait.

A kompozitok elkészítéséhez kétféle mátrixanyagot használtam: egy APAO-t és egy TPE-alapú blendet. Ezekből többféle keveréket készítettem expandálható mikrogöngyök, valamint szén nanocső felhasználásával. A nanoméretű erősítőanyagok alkalmazásának egyik legfontosabb követelménye a megfelelő eloszlottság, ennek érdekében nagy koncentrációjú mesterkeverékeket készítettem és vizsgáltam mindkét mátrix anyag esetében. Elektronmikroszkópi felvételeken bemutattam, hogy mindkét mátrixból készített mesterkeverék homogenitása jobb a referenciaként elkészített PP/CNT keverékhez képest. Kimutattam, hogy az APAO-mesterkeverék kiemelkedett a többi közül, minimális aggregátumképződés volt tapasztalható, amely a mesterkeverék hígítása után jó homogenitású keveréket eredményezett.

Továbbá sűrűség és porozitás alapján minősítettem a mátrixhabokat, és bemutattam, hogy bár mindkét mátrix sűrűsége csökkent, az APAO-nál ez a csökkenés jelentősebb volt az alacsonyabb feldolgozási hőmérséklet miatt. A CNT hatását szakítóvizsgálatokkal minősítettem, kimutattam, hogy már kis mennyiségű nanocső is jelentősen növeli a mátrixok szakítószilárdságát.

Ezt követően mindkét típusú mátrixból referencia mátrixú, habosodó mátrixú, CNT-vel társított mátrixú, illetve habosodó, CNT-vel társított mátrixú kompozitokat préseltem; majd kidolgoztam a mátrixok habosításának technológiáját. Sűrűségmérések alapján bemutattam, hogy ezzel a lépéssel sikeresen csökkentettem az összes kompozit sűrűségét, az APAO-mátrixúakét jobban, a TPE-mátrixúakét kevésbé.

Az így gyártott és habosított mátrixú kompozitokat morfológiai és mechanikai anyagvizsgálatokkal minősítettem. Kimutattam, hogy a CNT-vel való társítás jelentősen növelte a kompozitok húzó és hajlító modulusát és a szakítószilárdságot anélkül, hogy az anyag jelentősen ridegebbé vált volna. A mátrix habosításával pedig sikeresen elértem, hogy a kompozitok energiaelnyelése jelentősen növekedjen olyan módon, hogy a sűrűségre fajlagosított szilárdsági értékei nem csökkentek. Ennek kiemelkedő gyakorlati alkalmazása, hogy növelt energiaelnyeléssel rendelkező elemeket (pl. bukósisak, lökhárító) gyártsanak belőlük oly módon, hogy a vastagság növelésével nem növekszik a gyártmány tömege.

6. TOVÁBBI MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK

A témát bővíteni lehet egyéb mikroszerkezeti vizsgálatokkal: transzmissziós elektronmikroszkópiával, vagy az ejtődárdás vizsgálatok utáni tönkremenetel CT-vizsgálatával. Emellett többféle mátrixanyag (pl. random PP), nanoméretű erősítőanyag (pl. titán-dioxid, MMT), vagy habosítószer (pl. másik EMS, azodikarbonamid) alkalmazásával is szélesíthető a téma. A kompozitok továbbá elkészíthetők más, akár külön kutatási folyamatban fejlesztett erősítőszövetekből is.

7. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] Kmetty Á., Bárány T., Karger-Kocsis J.: Self-reinforced polymeric materials: A review. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **35**, 1288–1310 (2010).
- [2] Dorigato A., Pegoretti A.: Biodegradable single-polymer composites from polyvinyl alcohol. *Colloid and Polymer Science*, **290**, 359–370 (2012).
- [3] Peijs T.: Composites for recyclability. *Materials Today*, **6**, 30–35 (2003).
- [4] Hine P. J., Ward I. M., Teckoe J.: The hot compaction of woven polypropylene tapes. *Journal of Materials Science*, **33** (1998).
- [5] Ward I. M., Hine P. J.: The science and technology of hot compaction. *Polymer*, **45**, 1413–1427 (2004).
- [6] T. Bárány, J. Karger-Kocsis T. C.: Development and characterization of self-reinforced poly(propylene) composites: carded mat reinforcement. *Polymers for Advanced Technologies*, **17**, 818–824 (2006).
- [7] Bárány T., Izer A., Czigány T.: High performance self-reinforced polypropylene composites. *Materials Science Forum*, **537–538**, 121–128 (2007).
- [8] Bárány T., Izer A., Czigány T.: On consolidation of self-reinforced polypropylene composites. *Plastics, Rubber and Composites*, **35**, 375–379 (2006).
- [9] Kim K. J., Yu W. R., Harrison P.: Optimum consolidation of self-reinforced polypropylene composite and its time-dependent deformation behavior. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39**, 1597–1605 (2008).
- [10] Cabrera N., Alcock B., Loos J., Peijs T.: Processing of all-polypropylene composites for ultimate recyclability. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, **218**, 145–155 (2004).
- [11] Agrawal S., Singh K. K., Sarkar P. K.: Impact damage on fibre-reinforced polymer matrix composite - A review. *Journal of Composite Materials*, **48**, 317–332 (2014).
- [12] Alcock B., Cabrera N. O., Barkoula N. M., Peijs T.: Low velocity impact performance of recyclable all-polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, **66**, 1724–1737 (2006).
- [13] Yang Y., Boom R., Irion B., van Heerden D. J., Kuiper P., de Wit H.: Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **51**, 53–68 (2012).
- [14] Gucma M., Bryll K., Gawdzinska K., Przetakiewicz W., Piesowicz E.: Technology of single polymer polyester composites and proposals for their recycling. *Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin-Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej W Szczecinie*, **44**, 14–18 (2015).
- [15] Czvikovszky T., Mészáros L., Toldy A.: A fenntartható fejlődés technológiái. (2019).
- [16] Koo J.: Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer

Nanocomposites. Cambridge University Press, Cambridge, (2016).

- [17] Giannelis E. P.: Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials*, **8**, 29–35 (1996).
- [18] Uddin F.: Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, **39**, 2804–2814 (2008).
- [19] 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).
- [20] Ciselli P., Wang Z., Peijs T.: Reinforcing potential of carbon nanotubes in oriented polymer fibres. *Materials Technology*, **22**, 10–21 (2007).
- [21] 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).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] 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).
- [26] Kausar A.: Holistic analysis of nanocomposites of carbon nanotube with polypropylene. *Materials Research Innovations*, **25**, 186–197 (2021).
- [27] Bikiaris D.: Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Materials*, **3**, 2884–2946 (2010).
- [28] 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*, **11**, 189 (2019).
- [29] 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).
- [30] Zhong J., Isayev A. I., Huang K.: Influence of ultrasonic treatment in PP/CNT composites using masterbatch dilution method. *Polymer*, **55**, 1745–1755 (2014).

- [31] Lee S.-T., Park C. B., Ramesh N. S.: *Polymeric Foams : Science and Technology. Polymeric Foams*, (2006).
- [32] Bárány T., Izer A., Karger-Kocsis J.: Impact resistance of all-polypropylene composites composed of alpha and beta modifications. *Polymer Testing*, **28**, 176–182 (2009).
- [33] Wilson J. F.: Measuring impact responses of foamed polymers. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, **1**, 725–741 (2006).
- [34] Avalle M., Belingardi G., Montanini R.: Characterization of polymeric structural foams under compressive impact loading by means of energy-absorption diagram. *International Journal of Impact Engineering*, **25**, 455–472 (2001).
- [35] Tomin M., Kmetty Á.: Polymer foams as advanced energy absorbing materials for sports applications—A review. *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, 51714 (2022).
- [36] Jin F.-L., Zhao M., Park M., Park S.-J.: Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review. *Polymers*, **11**, 953 (2019).
- [37] Kmetty Á., Litauszki K.: Development of poly (lactide acid) foams with thermally expandable microspheres. *Polymers*, **12**, 463 (2020).
- [38] Lee L. J., Zeng C., Cao X., Han X., Shen J., Xu G.: Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*, **65**, 2344–2363 (2005).
- [39] Antunes M., Velasco J. I.: Multifunctional polymer foams with carbon nanoparticles. *Progress in Polymer Science*, **39**, 486–509 (2014).
- [40] Antunes M., Mudarra M., Velasco J. I.: Broad-band electrical conductivity of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams. *Carbon*, **49**, 708–717 (2011).
- [41] Karger-Kocsis J.: *Polypropylene : an A-Z reference*; Springer Netherlands;
- [42] A.Sustic: *Amorphous Poly Alpha Olefin (APAO) Based Hot Melts. ASC Hot Melt Short Course*, New Orleans, United States, (2016).
- [43] 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).
- [44] 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).
- [45] 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).
- [46] 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).
- [47] 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).

- [48] Suba, P; Nagy, G; Fekete, M. H.; Tolv  th J.: A Ziegler-Natta kataliz  torok   s a polimeriz  ci  s k  r  lm  nyek hat  sa a polietil  n szerkezet  re. M  anyag   s Gumi, **44**, 3–10 (2007).
- [49] Mohite A. S., Rajpurkar Y. D., More A. P.: Bridging the gap between rubbers and plastics: a review on thermoplastic polyolefin elastomers. Polymer Bulletin, **79**, 1309–1343 (2022).
- [50] Drobny J. G.: Polyolefin-Based Thermoplastic Elastomers. Handbook of Thermoplastic Elastomers, **1**, 209–218 (2014).
- [51] Holden G.: Thermoplastic Elastomers. In Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials; William Andrew Publishing, (2011); pp. 77–91.
- [52] Helsen J. A., Jaecques S. V., Van Humbeeck J., Simon J. P.: Evaluation of an elastomer for biomedical use in load-bearing applications. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 1993 4:5, **4**, 471–480 (1993).
- [53] Kmetty   ., B  r  ny T., Karger-Kocsis J.: Injection moulded all-polypropylene composites composed of polypropylene fibre and polypropylene based thermoplastic elastomer. Composites Science and Technology, **73**, 72–80 (2012).
- [54] Jakob F., Pollmeier J., Bisevac S., Heim H. P.: Modification of self-reinforced composites (SRCs) via film stacking process. International Polymer Processing, **37**, 54–69 (2022).
- [55] Browning R., Lim G. T., Moyse A., Sun L., Sue H. J.: Effects of slip agent and talc surface-treatment on the scratch behavior of thermoplastic olefins. Polymer Engineering & Science, **46**, 601–608 (2006).
- [56] Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ogami A., Ueda K.: New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials. Chemistry of Materials, **15**, 1456–1465 (2003).
- [57] Mehta S., Mirabella F. M., Rufener K., Bafna A.: Thermoplastic olefin/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science, **92**, 928–936 (2004).
- [58] Hemmati M., Narimani A., Shariatpanahi H., Fereidoon A., Ahangari M. G.: Study on Morphology, Rheology and Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Polyolefin (TPO)/Carbon Nanotube Nanocomposites with Reference to the Effect of Polypropylene-grafted-Maleic Anhydride (PP-g-MA) as a Compatibilizer. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, **60**, 384–397 (2011).
- [59] Li T., Ma L. F., Bao R. Y., Qi G. Q., Yang W., Xie B. H., Yang M. B.: A new approach to construct segregated structures in thermoplastic polyolefin elastomers towards improved conductive and mechanical properties. Journal of Materials Chemistry A, **3**, 5482–5490 (2015).

