



Reciklálás hatása a mechanikus, termikus és időfüggő mechanikai tulajdonságokra polipropilén nanokompozitok esetében

Gerse Péter (ITQ5NU) Tudományos diákköri konferenciára készített kutatása

Tartalom

1.	Bevezetés	3
2.	Szakirodalmi áttekintés	5
3.	Irodalmi áttekintés	9
3.1.	Poliolfinekről általánosságban	9
3.2.	Polipropilén szerkezete és jellemzői.....	9
4.	Műanyag újrahasznosítási folyamatok.....	10
4.1.	Autóipari újrahasznosítás bemutatás.....	11
5.	Irodalmi áttekintés	12
5.1.	Polimer kompozitok.....	12
5.1.2.	Szén nanocsövek ismertetése	12
5.1.3.	Szén nanocsövek a járműiparban	13
6.	Nanokompozit keverékek, és újrafeldolgozásuk folyamatának bemutatása	14
7.	Mérési eljárások ismertetése	15
7.1.	Termogravimetriás mérés (TGA) ismertetése	15
7.2.	Polimerek időfüggő mechanikai tulajdonságainak (kúszás) ismertetése	16
7.3.	Páztázó differenciál kalorimetria ismertetése (DSC)	17
8.	Felhasznált alapanyagok és berendezések ismertetése	18
8.1.	MOL TIPPLEN H880	18
8.2.	NANOCYL PP2001	19
8.3.	Ikercsigás extrúder	20
8.4.	Fröccsöntőgép, és a fröccsöntés általános bemutatása	21
8.4.	Univerzális szakítógép.....	22
9.	Kísérleti rész	23
9.1.	Termogravimetriás analízis (TGA) eredményei.....	23
9.2.	Páztázó Differencia kalorimetria (DSC) eredményei	24
9.3.	Kúszásvizsgálatok eredményeinek kiértékelése	28
9.4.	Szakítóvizsgálat eredményei.....	31
10.	Összefoglalás	32
	Irodalomjegyzék	33

1. Bevezetés

Napjainkban egyre több műanyagot használunk fel, és ezek közül is kiemelkedik a Polipropilén, ami az egyik legelterjedtebb polimer, mivel kiváló tulajdonságokkal rendelkezik, mint például a kémiai ellenállás, könnyű feldolgozhatóság, könnyűség. Ezen felül széleskörűen elterjedt, minden iparágban megtalálható. Sajnos mechanikai és termikus tulajdonságok terén viszont elmarad a műszaki polimerekhez képest, mint például az ABS vagy a POM. Ezt a problémát küszöbölik ki az egyre népszerűbb töltőanyagok, mint az üvegszál vagy a szén nanocsövek. [1][2]

Ezek a kompozitok költség, valamint súlycsökkentés szempontjából is egyre gyakrabban felhasznált alapanyagok. Az egyre szélesebb körben elterjedő műanyagfelhasználás miatt, emiatt több műanyag hulladék is keletkezik. Ezek az anyagok a környezetben csak nagyon lassan tudnak lebomlani, szennyezik környezetünket és ez mára egy globális problémává nőtte ki magát, ami miatt a gyártók és megrendelők is szorgalmazták a technológia szemét, valamint a selejtes termékek visszaforgatását a gyártási folyamatba. Bár a műanyag az egyik legjobban újra hasznosítható anyag, olyan ágakban, mint például a gépjárműipar, ahol nem engedhető meg az ezzel járó mechanikai termikus tulajdonságok romlása. Kiváltképp a gépjárművek lökhárítóihoz és belső alkatrészeihez gyakran használt, üvegszáltöltésű polimerek esetén, ahol a szálak tördelődése miatt ezen tulajdonságok romlása még jelentősebb, ezért nehezen kivitelezhető az újra felhasználás. [2][3]

A Tudományos Diákköri Munkámban (TDK) különböző töltöttségű polimer nanokompozitok és azok reciklált változatait vizsgálom különböző tömegszázalékban (tömeg%). Mátrix alapanyagként töltetlen polipropilént (PP H880) használtam fel, ami autóiparban is széleskörűen alkalmazott üvegszál erősítéssel. Munkám során az original alapanyagot (PP H880) többfalú szén nanocsővel (MWCNT) erősítettem, különböző töltöttségi arányokban (0.3-0.5-1 tömeg%). Következő lépésként az original alapanyagot nagymértékű nyírási igénybevételnek tettem ki, létrehozva az original alapanyag reciklátumát. A reciklált mátrix alapanyaghoz is bekeverésre kerültek azonos töltöttségi arányokban (0.3-0.5-1 tömeg%) a többfalú szén nanocsövek.

Dolgozatomban vizsgálom a PP/MWCNT nanokompozitokat, illetve azok reciklátumait. A mechanikai és időfüggő mechanikai tulajdonságok mellett, mint a rugalmassági modulusz, szakítószilárdság, illetve kúszási hajlam, a termikus tulajdonságait is vizsgálom a mintáknak pásztázó differenciális kalorimetria segítségével (DSC).

Mivel az irodalom széleskörűen tanulmányozta a PP/MWCNT nanokompozitok fizikai, termikus tulajdonságait, ezért dolgozatomban elsősorban a reciklált PP/MWCNT nanokompozitok tulajdonságainak változását vizsgálom. A mérési eredmények releváns különbségeket mutatnak, ami lehetővé teszi a PP/MWCNT alapanyag többszöri újra felhasználását, ezzel segítve a körforgásos gazdaságba való alkalmazkodást.

2. Szakirodalmi áttekintés

A polimereket és polimer kompozitokat széles körben használják az iparban. A géptervezésben a polimer alapú anyagokat kifejezetten és előszeretettel alkalmazzák számos előnyük miatt, mint például a könnyűség, a kémiai ellenállás, a könnyű feldolgozás és az újrahasznosítás a fémekhez és fémötvözetekhez képest.[4] A nem erősített polimerek azonban rendelkeznek bizonyos hátrányokkal mechanikai és termikus tulajdonságaik tekintetében. A polimerek egyes fizikai tulajdonságainak javítása érdekében különböző típusú szálakat, például üvegszálat [4], szénszálat [5] és aramidot [6], valamint különböző alakú és méretű részecskéket, például talkumot [7], kalcium-karbonátot [8] és kormot [9] juttatnak a polimerekbe. Az utóbbi években a szénelapú nanoanyagok (pl. szén nanocső-CNT, szén nanoszálak-CNF és grafén származékok) váltak a legfontosabb töltőanyagokká a polimerek fizikai tulajdonságainak javítására. [10] [11]. A szén nanocsövek kiváló szerkezeti és fizikai tulajdonságai, mint például az egydimenziós (1D) geometria, a rendkívül nagy aspektusarány (aspect ratio), a rugalmassági modulus (200-1000 GPa) és a szilárdság (200-900 GPa), az elektromos és hővezető képesség, kiváló jelölteké teszik őket nanotöltőanyagként fejlett polimer nanokompozitok előállításához [12][13][14]. Az egyfalú vagy többfalú szén nanocsővel (SWCNT vagy MWCNT) töltött polimer kompozitokat in-situ polimerizációval, oldatkeveréssel (solution mixture) vagy olvasztásos keveréssel (extrudálás és injektálás) lehet előállítani. Ezek közül az előállítási módszerek közül az olvadékfeldolgozás különösen költséghatékony eljárást biztosít, amely oldószermentes eljárásként gyors gyártást és környezetvédelmi előnyöket is biztosít [10][15].

Salah Hakan Yetgin a polimer nanokompozitok mechanikai, termikus és reológiai tulajdonságait vizsgálta 0.1-0.2-0.3-1 valamint 2 tömeg% szén nanocső hozzáadása esetén [15]. Eredményeiből kiderült, hogy a szakítószilárdság a PP polimer esetében 29,7 MPa értékről 35,2 MPa értékre nőtt a 2% MWCNT-vel töltött PP nanokompozit esetében [15]. A szakítószilárdság növekedésének mértéke 18,4% a nem erősített original PP polimerhez képest. Az elért jobb szakítószilárdságot az MWCNT jobb diszperziójával magyarázza. Továbbá azt írja, hogy az MWCNT nagyobb felületének, és az MWCNT és a polimer közötti jó tapadásnak köszönhetően a PP/MWCNT nanokompozitok húzó rugalmassági modulusa is nő az MWCNT-tartalom növekedésével [15]. Ez azt jelzi, hogy az MWCNT hozzáadása a PP mátrixhoz javítja a kompozitok merevségét. Méréseik alapján a rugalmassági modulus 45%-os növekedést mutat az original PP-hez képest. A szakítószilárdság és a rugalmassági modulus mellett az ütési tulajdonságok is fontosak a polimer nanokompozitok esetében [15].

Eredményeik alapján az ütőszilárdság az MWCNT-tartalom növekedésével csökken. Ez a csökkenés az MWCNT-tartalomtól függően körülbelül 18%. Az ütőszilárdság csökkenése 0,3 tömegszázalékos CNT-tartalom esetén jobban észrevehető. Ez a PP-ben lévő nanocsövek agglomerációinak tulajdonítható, amelyek feszültségkoncentrációként viselkednek, és repedések kialakulásához vezetnek. Általánosságban elmondható, hogy a merev részecskék hozzáadása a PP-hez csökkentette a szakadási nyúlást. A 2tömeg%-ban töltött PP minta szakadási nyúlása 19% volt [15]. További szakirodalmak [16] is arról számoltak be, hogy a szakadási nyúlás csökkenése a polimerláncok szegmentális rugalmasságától függ. A polimerlánc konformációváltását az MWCNT-k korlátozzák, ami a szakadási nyúlás csökkenését idézi elő [16].

Dimitrios [17] arról számolt be, hogy a PP/MWCNT-k szakítószilárdsága és modulusa nőtt az MWCNT-k számának növekedésével, mivel a nanocsövek erősítőként viselkednek alacsony CNT-tartalom (2-2,5 tömegszázalék) esetén, míg az MWCNT-k további növekedésével a PP/MWCNT nanokompozitok szakítószilárdsága csökken, mivel a képződött agglomerátumok mechanikai hibakonzentrátumként viselkednek. A témával kapcsolatos szakirodalom alapján a CNT-vel töltött PP kompozitok szakítószilárdsági tulajdonságainak növekedése több tényezőnek is tulajdonítható [17].

Először is, a CNT-k általában elősegítik a PP kristályosodását és javítják a kristályossági értékeket, így a nanokompozitok magasabb mechanikai tulajdonságokat mutathatnak. A kristályossági fok növekedése azzal is összefügg, hogy a kompatibilizálószer drámaian javítja a CNT-felületek és a polimerláncok közötti határfelületi tapadást, ezért a mátrixpolimer szegmentális mobilitásának csökkentésével a göcképződést is előidéz [17].

Másodszor, a polimer mátrixba jól diszpergált CNT-k esetében a töltőanyagok egyenletesebb terheléseloszlást tesznek lehetővé a kompozit szerkezetben [17].

Harmadszor, a polimerláncok és a CNT-k közötti erős kölcsönhatások hatékonyabb teherátadást tesznek lehetővé a mátrixról polimerről a nanocsövekre [17].

Mertens és Senthilvelan [18] szintén arról számolt be, hogy a CNT-k korlátozzák a polimerláncok mozgékonyosságát, és így a PP százalékos nyúlása csökkent a CNT-tartalom növelésével 0,5 és 5 tömegszázalék között. Megfigyelték, hogy a Young-modulus 26,9%-ról 40,2%-ra nőtt, a folyáshatár pedig 17%-ról 30,3%-ra emelkedett a töltetlen PP-hez képest az MWNT-koncentráció növelésével. Továbbá ők is megállapították, hogy a rugalmassági modulus növekedése releváns lehet az MWCNT merevségi tényezője szempontjából. Ez a

tényező korlátozza a PP-láncok mozgékonyágát, csökkenti a rugalmasságot és megnövekedett merevséget eredményez [18].

További kutatások megállapították, [15] hogy a PP hajlítószilárdsága 26,4 MPa-ról 35,7 MPa-ra nőtt az MWCNT 2 %-os bevitelével. A PP/MWCNT nanokompozitok hajlítási modulusa jelentősen javult, ahogy az MWCNT-tartalom 0,1 tömegszázalékról 2 tömegszázalékra nőtt. A PP 771 MPa hajlítási modulusa folyamatosan nőtt 815, 886, 924, 1023 és 1148 MPa értékre a 0,1, 0,2, 0,3, 1,0 és 2,0 tömegszázalék MWCNT-tartalmú nanokompozitok esetében [15]. Ez az eredmény arra utal, hogy a határfelületi kölcsönhatások lehetővé teszik a PP és az MWCNT közötti hatékony feszültségátvitelt [15][19]. Ugyanakkor az MWCNT növelheti a törési energiát és erős határfelületi nyírófeszültséget biztosíthat, és emiatt a repedés terjedése megakadályozható [19]. A hajlítási modulus megközelítőleg 17,4%-kal, illetve 36,3%-kal nő a nem-funkcionalizált és az amino-funkcionalizált szén nanocsövek 0,5 térfogatszázalékos jelenlétében [15]. A töltőanyag-tartalom további növelése azonban mindig ugyanezen paraméter enyhe csökkenését idézi elő, valószínűleg a klaszterek vagy agglomerátumok kialakulása miatt, ami alacsonyabb tulajdonságokat eredményez a befogadó mátrix határfelületén, valamint a CNT-k és a mátrix közötti határfelület csökkenését [20].

Yetgin [15] termikus vizsgálatokat is végzett mely során PP és nanokompozitjainak kristályosodási exoterm és olvadási endoterm értékeit szemlélte. A PP és nanokompozitjainak olvadási hőmérséklete (T_m), kristályosodási hőmérséklete (T_c) és kristályosodási foka ($X_c\%$) értékeit határozta meg [15]. A CNT-nek ezen nukleáló hatásáról, Beate [21] tanulmánya is beszámol. Jelezte, hogy a CNT nukleáló ágensként viselkedik, amely könnyebb és gyorsabb kristályosodást indukál izoterm és nem izoterm körülmények között. A nagyon hasonló kristályosság és a számos nukleáló hely miatt a nanocsővel töltött kompozitokban a szferulitméret várhatóan sokkal kisebb lesz, mint a töltetlen PP-ben [21]. Azt kapták, hogy a PP olvadási viselkedése és olvadási hőmérséklete (T_m) nem sokat változott az MWCNT hozzáadásával [15][21].

A PP és nanokompozitjainak olvadási hőmérséklettartománya a tanulmány alapján 150-152 °C között volt [15]. Ez a megállapítás összhangban van más szerzők eredményeivel is [18][21]. A nanokompozitok kristályossági foka ($X_c\%$) értékei azonban az MWCNT mennyiségétől függően változott. A PP X_c értéke körülbelül 5%-kal nőtt az MWCNT mennyiségének növelésével 0,3 tömegszázalékig, majd az MWCNT további hozzáadásával kissé csökkent [15]. Az MWCNT-nek a PP polimer kristályosságára gyakorolt hatásáról számos tanulmányokban publikáltak [17][18][21]. Ezekben a vizsgálatokban megállapították, hogy a PP X_c értéke

változatlan maradhat, csökkenhet vagy enyhén növekedhet az MWCNT-tartalom növelésével [17][18][21].

Grady és munkatársai [22] a PP Xc-jének kb. 2%-os növekedését találták 1,8 wt% SWNT hozzáadásával nem izotermikus kristályosítási mérés során. Mertens és Senthilvelan [42] arról számolt be, hogy a PP Xc értéke 47,7%-ról 52,5%-ra nőtt, amikor a CNT mennyisége 0-ról 1 wt%-ra nőtt a nukleáló helyek miatt, de az Xc érték 43,7%-ra csökkent 5% CNT esetén, mert a CNT-k korlátozták a PP láncok mobilitását és akadályként hatottak a kristálynövekedésre [22].

A PP/MWCNTs nanokompozitok viszkoelasztikus tulajdonságait is értelmezte Yetgin [15] az MWCNT-tartalom függvényében. Megállapította, hogy a PP/MWCNT kompozitok tárolási és veszteségi modulusa is jelentősen megnőtt a PP mátrixhoz képest MWCNT hozzáadásával, különösen az alacsony frekvenciájú tartományban. Az alacsony frekvenciájú tartományban ez a növekedés a G' (storage modulus) értékek esetében hangsúlyosabb. Ez a viselkedés a hőre lágyuló kompozitok jellegzetes válasza az LVE tartományban, amely általában szilárdságszerű vagy pszeudoplasztikus viselkedéshez vezet [15]. Ezt a jelenséget azzal magyarázza, hogy az MWCNT-tartalom növekedésével a nanocső-nanocső és a polimer-nanocső kölcsönhatások megnövekedtek, ami az MWCNT összekapcsolt vagy hálózatszerű szerkezetének kialakulásához vezetett, ami korlátozta a mátrixláncok szegmentális mobilitását [15].

Hasonló eredményekről számolt be Prashantha [23], aki hasonló eredményeket kapott a PP-g-MA kompatibilizátorral és anélkül előállított PP/MWCNT nanokompozitok esetében. Alacsony frekvenciákon a PP és a PP/PP-g-MA/1%MWCNT esetében tipikus homopolimer-szerű terminális viselkedést figyeltek meg, míg a 2 tömeg% MWCNT-tartalom esetén a folyékony-szerű viselkedésből a szilárd-szerű viselkedésbe való átmenetet figyeltek meg. Ez a viselkedés a nanocsövek hálózatának kialakulására vezethető vissza a polimer mátrixban (ahogy azt perkolációs küszöbnek is nevezik). A szilárd (vagy pszeudoszilárd) viselkedés tehát az erősen anizotróp részecskék közötti sűrűdési kölcsönhatások létezésének tulajdonítható [23].

Lee és munkatársai [24] megállapították, hogy a PP-g-MA-val készített PP/MWCNT kompozitok G' és η^* értékei (akár 3 tömegszázalékos mennyiségnél is nagyobb mértékben) hasonló értékeket mutattak, mint a PP-g-MA nélküli PP/MWCNT nanokompozitoké. A G' javulása az alacsony frekvenciájú tartományban felhasználható a hőre lágyuló nanokompozitok mikroszerkezeti jellemzőinek számszerűsítésére, és néhány fontos paraméter meghatározására. Mint például a töltőanyag-diszperzió és agglomerációs problémák, a fizikai hálózat kialakulása (perkolációs küszöb) és/vagy a polimer-töltőanyag határfelületi kölcsönhatások. A nanocsövek hatása a reológiai viselkedésre a magas frekvenciatartományban marginális [24]. Ez a

viselkedés arra utal, hogy a CNT-k alacsonyabb frekvencián erősítőként vagy merevítőként hatnak, míg magasabb frekvencián a láncsúszás lehet a felelős a hasonló reológiaiért [25][26].

3. Irodalmi áttekintés

3.1. Poliolefinekről általánosságban

A poliolefinnek a műanyagok ipari felhasználásban legelterjedtebb csoportja, ide tartozik többek között a Polietilén és a Polipropilén [27]. A poliolefinnek közös jellemzője, hogy α -olefinekből áll, homo- vagy kopolimerizációs folyamattal állítják elő.[27] AZ 1950-es években kezdték igazán használni az Etilént, aminek jó benyomása a PE és PP felhasználás tömeges elterjedése jelentette. Az Etilént vízgőzös krakkolással állították elő, aminek a technológiája nagy fejlődésen ment végre. Ezáltal a műszaki megoldások, alapanyagok és az előállítás is gazdaságosabb lett. A vízgőzös krakkolás egy olyan eljárás, ami során a szénhidrogéneket gőz jelenléte mellett, a reakciók szabad gyökös mechanizmus szerint játszódnak le. Olefinek gyártásánál fontos tényezők, hogy a krakkolódási folyamatban a tartózkodási idő rövid legyen, kicsi legyen a nyomás és magas legyen a hőmérséklet (gyors hőmérsékletnövekedés PP, PE esetén) mivel az olefin primer bomlási reakció során jön létre. Az olefingyártás egy nagyon komplex vegyipari eljárás, mivel közben sok követelményt kell teljesíteni [28]. Ezek közül néhány: legfontosabb a biztonság, nagy megbízhatóság, jó karbantarthatóság és minimális veszteségek. A gyártásnak több veszély forrása van ezek: fokozottan tűz- és robbanásveszélyes, nagy nyomás, extrém magas és alacsony hőmérsékletek. [28] Poliolefineket osztályozhatjuk a műanyagokon belül a következő képpen, a szintetikus polimerek közé tartoznak azon belül plasztikus műanyagok (termoplasztikus), amin belül klasszikus műanyagok csoportjában van a PE és PP. [27].

3.2. Polipropilén szerkezete és jellemzői

A polipropilén egy hőre lágyuló polimer, ami az egyik legnagyobb mennyiségben előállított szintetikus polimer. Széles körben használják fel, ezek közé tartozik a textilipar, műanyag alkatrészek, élelmiszeripari csomagolás, fóliák, játékok, sportszerek, üreges testek, csövek, bankjegyek és az autóipari alkatrészek [29]. A PP különleges a szintetikus polimerek között, mivel térbelileg szabályozott a szerkezete, emiatt magas a hőállósága és kiemelkedő a szilárdsága.

A Polipropilént addíciós polimerizációval állítják elő propilén monomerből. Előállítási technikában sok fejlődésen kellett végigmennie, mire ezt a szerkezetet elő tudták állítani, mivel mindaddig nem lehetett műszaki célokra is felhasználni. A PP ataktikus változatát 1954-ben fedezték fel, de ez még egy olajszerű, technikailag értéktelen anyag volt. Leggyakrabban izotaktikus polipropilént hasznosítják. A polipropilén számottevő tulajdonsága a kristályosodás mértéke, ezzel összefügg a rendezettség is, mivel a rendezettebb szerkezet nagyobb kristályosodást eredményez. Rendezettség fokát xiolban való oldhatósággal vizsgálják [29]. Az ataktikus homopolimer teljesen oldódik, míg az izotaktikus oldhatatlan. Random kopolimereknél ahogy nő az etilén tartalom, úgy csökken a rendezettség, emiatt csökken az izotaktikus hányad is. Kristályossági foka átlalában 60-70% körüli[30][31]. A kristályossági fok nagyban befolyásolja a fizikai tulajdonságait, mint például a sűrűségét, oldhatóságát, hőállóságát és a mechanikai tulajdonságait, mely tulajdonságok az én kutatásomban is fontos szerepet töltenek be.

4. Műanyag újrahasznosítási folyamatok

Manapság nagyon jelentős mennyiségű háztartási és ipari hulladék keletkezik, aminek legnagyobb része csak hulladéklerakó helyen tárolásra kerül, ez a hulladék mennyiség évről évre nő. A megnövekedett hulladék a későbbiekben tárolhatatlan mennyiségben állt a szeméttelpeken, emiatt jöttek létre a hulladékégetők. Az elégetett hulladékkal még az áramtermelés és lehetségessé vált, de az így felszabaduló hőenergiával nem számoltak, hogy az égetés során különböző szennyezőanyagokat juttatnak a levegőbe, és hogy ennek milyen következményei lesznek. 1898-ban jött létre az első hulladékválogató, innen indult el a szelektív hulladékgyűjtés [32]. A szelektív hulladékgyűjtés egy olyan folyamat, ami során a keletkező szemetet, anyagok szerint (üveg, alumínium, papír, műanyag) szétválogatják, és azt tovább adják ipari újrahasznosításra. Legfőbb gyűjtési terület a városi, vidéki lakosság által termelt szelektív hulladék. Célja, hogy a újrahasznosítható anyagokat visszaforgassa a feldolgozóiparba, ezzel is védjük környezetünket, csökkentjük a primer alapanyag felhasználást, továbbá csökkentjük a kiadásokat, illetve a keletkező hulladék mennyiségét [32].

A műanyag már a legtöbb iparágban elengedhetetlen (csomagolóipar, elektronikai ipar, nehézipar, autóipar, egészségügy, építőipar). A műanyag a természetben nagyon lassan bomlik le és elégetése során sok káros anyag válik ki, emiatt az újrahasznosítás a legjobb megoldás, mivel többször újra feldolgozható. [33] A műanyagok újrahasznosításának három fő csoportja a mesterséges és természetes lebomlás valamint a regenerálás [33][34].

Természetes lebomlás a leghosszabb folyamat a három közül, ennek két fő típusa van. A napfényre lebomló illetve a talajban lebontható műanyagok. Majd a keletkező anyagot növényi tápanyagként lehet hasznosítani. [33] Mesterséges lebontáson belül négy típusú eljárást különböztetünk meg. Oldás, depolimerizálás, termikus krakkolás, és pirolízis. Az oldási folyamat a műanyagok szűk körében lehet csak alkalmazni. Depolimerizálás esetén a polimert különböző vegyi eljárások által monomerekre bontják. A regenerálás még több folyamatból tevődik össze.[34]

A hulladékkezelők által begyűjtött szemetet alapanyag típusok szerint választják szét (PP, PE, stb.). A különböző termék típusukat bálákba préselik össze, majd ezeket adják át az újrahasznosító üzemeknek, akik különböző eljárásokkal forgatják vissza a termelési körforgásba [34]. Ez a folyamat általánosságban előaprítás, darálás, tisztítás majd adalék hozzáadás utáni homogenizálás, és regranuláció. 2018-ban Európában 9,4 millió tonna műanyag hulladék lett újrahasznosítva, viszont ez az összegyűjtött hulladéknak csupán a 32,5%-a. 2018-ban Magyarországon a hulladék majdnem 60%-a még mindig a hulladéklerakó helyre kerül és nem kerül újrahasznosításra [34].

4.1. Autóipari újrahasznosítás bemutatás

A mai személygépkocsikban nagy mennyiségű műanyag alkatrész található [35]. Ez egyrészt köszönhető annak, hogy a mai járműgyártók kulcsfontosságú szerepet tulajdonítanak a súlycsökkentésnek, továbbá a kényelmi és biztonsági funkciók növekedésével nő a felhasznált műanyag mennyisége. Napjainkban egy átlag középkategóriás gépjárműben a felhasznált polimerek, az autó tömegének kb 20% -át teszik ki [35]. Az autóiparban nagyon fontos és szigorú elvárásoknak kell megfelelnie a különböző alkatrészeknek, ugyanis egy kisebb meghibásodás vagy az elvárt mechanikai tulajdonságoktól való eltérés is több emberi életet követelő balesethez vezethet. Széles hőmérsékleti tartományban kell megtartaniuk az előírt mechanikai követelményeket, ez különösen igaz az belső alkatrészekre, mint például a hűtővíz kiegyenlítő tartály. Adott meghúzási nyomatékot is ki kell bírnia akár többször is, illetve magas nyomás (2,5 bar), és hőmérsékletállóságnak (130°C) is ellen kell állnia.

A gépjárműiparban is lényeges lenne, hogy a technológiai hulladékot, a még használható alkatrészeket, vagy a selejtes műanyag alkatrészeket újra feldolgozzuk, ezzel is óvva környezetünket [35]. A bontási útmutatót gyakran frissítik az autógyárak, de nagyon vegyes alapanyagból és nagyon sok apró alkatrész van a gépjárművekben. Emiatt az autóbontók nem igen foglalkoznak ezekkel a műanyag darabokkal, ráadásul számos alkatrész újrafeldolgozása számos fizikai, reológiai tulajdonság romlásához vezethet. [35]

5. Irodalmi áttekintés

5.1. Polimer kompozitok

A polimer kompozitokat röviden és egyszerűen úgy lehet jellemezni, hogy a kettő vagy több fázissal rendelkező anyagok, amik rendelkeznek az eredeti anyag vagy anyagok (mátrix) jellemző tulajdonságaival, de ezen felül rendelkeznek a hozzáadott anyag vagy anyagok (diszperz) tulajdonságaival is, amik legtöbbször nem jellemzik a mátrix anyagokat[36].

Az üvegszál egy elég gyakran használt töltőanyag a polimer kompozitok között. Ez köszönhető egyrészt a nagy szilárdságnak kis súly mellett, másrészt a költséghatékonyságnak is. Az ilyen kompozitok szakítószilárdsága nagy, viszont ridegek [4]. A szénszálakat döntő többségben epoxi mátrixú kompozitokhoz alkalmazzák. Ez főleg azért van így, mert a szénszálak és az epoxi gyanták összeférhetősége kiemelkedően jó, ezért sok kereskedelmi forgalomban kapható szénszálat úgy gyártanak, hogy epoxi gyantához megfelelő bevonattal vannak ellátva [4]. A szénszálak kompozitok mechanikai tulajdonságait főként a szálorientációnak és az igénybevétel irányának a kapcsolata határozza meg. Orientációnak megfelelő irányban rendkívül erősek, viszont merőleges irányban lényegesen kevésbé fejtik ki erősítő hatásukat. [5]

5.1.2. Szén nanocsövek ismertetése

A szén nanocsövek előállítására több módszer is létezik, ezek közül pár példa szemléltetésképpen:

- Lézeres porlasztás: egy grafit céltárgyra impulzuslézer nyalábot vetítenek, viszonylag nagy energiabefektetést igényel ez a módszer. A céltárgy szénatomjai kiporlasztódnak és kicsapódnak egy vízűtési területen [37].
- Termikus plazma: az előző módszerhez hasonló, viszont itt széntartalmú gázból állítják elő a nanocsöveket úgy, hogy plazmát keltenek [37]. Lényegesen kisebb energiabefektetést igényel ez a módszer, mint a lézeres porlasztás. Mindkét módszer egyfalú csövek gyártására alkalmas[37].
- Ívkisülés: grafit-elektrodák közötti ívkisülések által a negatív elektróda anyaga a magas hőmérséklet miatt elszublimál majd rekombinálódás során nanocsövet képez. Létrejönnek más szén allotrópok is, a nanocsövek aránya nagyjából 30 tömegszázalékos. Egy- és többfalú nanocsövek is létrejönnek [37].

A nanokompozitok legfőbb előnye a hagyományos kompozitokhoz képest a már korábban megfogalmazott mechanikai és egyéb fizikai jellemzők javulásában rejlik (jobb elektromos jellemzők, hővezető képesség növekedése, gázzárás, HDT hőmérséklet növekedése, növelt égésgátlás) [38] általában 3-5 tömeg% nano erősítőanyag bekeverésével.

Hagyományos mikro kompozitok esetében az erősítőanyag tartalom 10-50 tömeg% [38]. A nanokompozitok további előnye, hogy az alap polimer zsugorodását és vetemedését, a viszkozitását és az optikai tulajdonságait nem befolyásolják jelentősen. A nanokompozitokban a megfelelő tulajdonságok csak abban az esetben érhetők el, ha a diszpergálás kellően hatékony, és a rétegek egymástól eltávolodva homogén módon elkeverednek a polimer mátrixban. A lehető legnagyobb felületen történő kapcsolódást biztosítva, ún. exfoliált szerkezetben [39]. A szén nanocsövet alapvetően olyan alkalmazásokban találhatjuk meg, ahol a mechanikai jellemzők javulása mellett az elektromos vezetőképességnek is kiemelkedő szerepe van [38][39].

5.1.3. Szén nanocsövek a járműiparban

A nanoméretű erősítőanyagokat ma már széles körben alkalmazzák, és kereskedelmi forgalomban és nagy mennyiségben hozzáférhetők[40] A legelterjedtebbek a réteges szerkezetű nanoszilikátok, elsősorban a montmorillonit[40]. Ehhez köthető az első autóiipari alkalmazás is, melyet a Toyota cég mutatott be 1991-ben. Polyamid-6/montmorillonit nanokompozitból készített vezérműszíjat. Mindössze 4,2 tömeg% nanorészecskével 40%-os növekedést értek el a szakítószilárdságban, 68 %-kal nőtt a Young modulusz és több mint kétszeresére nőtt a hajlító rugalmassági modulusz[41]. A hőalaktartósság is jelentős mértékben javult az alap polimerhez képest, a HDT hőmérséklet 65°C-ról 152°C-ra növekedett. Ettől kezdve számos autóiipari cég használt PA-6 és PP mátrixú nanokompozit alkatrészt [15]. Közel egy időben mutatták be a Mitsubishi GDI motorok fröccsöntött fedelét hasonló anyagból.

10 évvel később a General Motors is elkezdte gyártani a 3% montmorillonitot tartalmazó poliolefin nanokompozit fellépő küszöböt, és ajtóelemeket is készített. Kültéri elemek alapanyagául elsősorban a MMT nanokompozitokat használják, de tömegcsökkentés céljából alkalmaznak szén nanocsövet is, például a lökhárító, vagy a sárvédő elemekben [42]. Az agyagásvány (MMT) nanokompozitokban a megnövekedett merevség és a kis sűrűség kisebb falvastagságot tesz lehetővé, ami tömegcsökkenést jelent. Mindemellett a termék karcállósága és a hőállósága is javul. A szén nanocsövek egyértelműen javítják a polimer kompozitok felületi minőségét és szívósságát és kompozitjaikból vékonyabb panelek gyárthatók[42]. A közelmúltban megjelent új anyagtípusok ütésállósága és merevsége tehát a „nanokompozitalás”

következtében jóval kiegyensúlyozottabb a korábbiakénál, és hőtágulásuk is jóval kisebb, ami megkönnyíti a nagy darabok összeillesztését. Az autóiparban ezeket az anyagokat alapvetően belső burkolati elemekben, külső és motorháztető alatti alkalmazásokban (kiegyenlítő tartály), bevonatokban és az üzemanyag rendszerben találhatjuk meg, de az alkalmazások köre egyre bővül[41][42].

6. Nanokompozit keverékek, és újrafeldolgozásuk folyamatának bemutatása

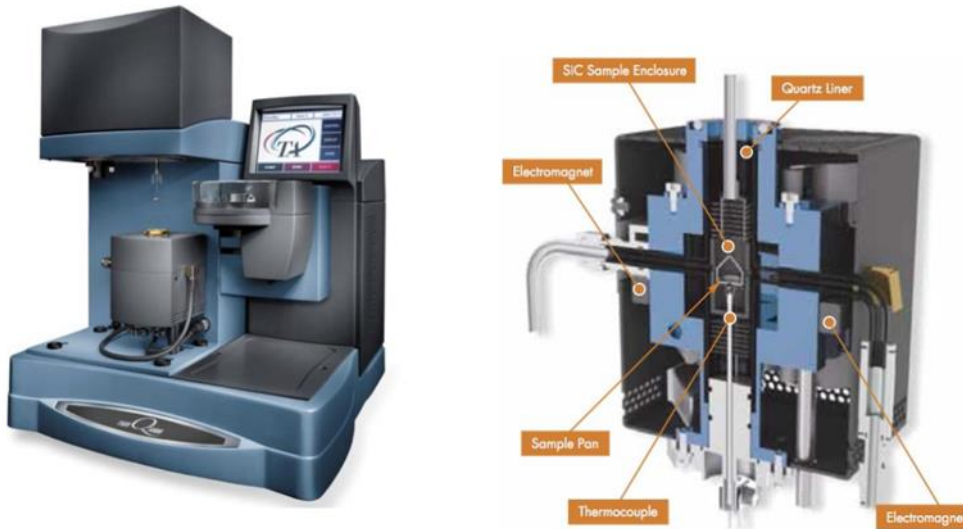
A Polipropilén nanokompozitokat különböző tömegszázalékban állítottuk elő. A mesterkeveréken termogravimetriás mérésekkel igazoltuk, hogy az MWCNT mesterkeverék a gyártói adatlapnak megfelelően ~20% -ban tartalmaz többfalú szén nanocsövet (MWCNT). Ezt figyelembe véve az elkészült keverékek 0.3-0.5, illetve 1 tömeg%-ban tartalmaztak MWCNT-t. Ilyen kis mennyiségű szén nanocsövet tartalmazó keverékek során elengedhetetlen a keverékek megfelelő homogenitása.

A mintákat ikercsigás extruderen készítettük elő olyan paraméterekkel amelyek maximalizálják a keveredés hatékonyságát. Az original alapanyag 200 $1/\text{min}$ fordulatszám mellett került bekeverésre 220°C-os ömledék hőmérséklet mellett (gyártó által megadott optimális paraméterek). Mivel a kutatás újszerűségét az újrafeldolgozás hatásai, valamint a reciklált anyagok natúr alapanyaghoz viszonyított változása adja, ezért az original PP alapanyagot nagyobb nyírási igénybevételnek tettük ki. A reciklált alapanyag 400 $1/\text{min}$ fordulatszám mellett került bekeverésre 225°C-os ömledék hőmérséklet mellett. A nagyobb nyírási igénybevétel hatására vizsgáltuk a folyási index (MFI), illetve oxigén index (OIT) értékének változását. Ha az MFI változása több mint 25%-ot meghaladja, akkor már az alapanyag deradálodott. Az OIT mérésnél ha 10 perc alá csökken a reciklált alapanyag oxigén index értéke akkor már degradálodott. A 400 $1/\text{min}$ fordulatszám beállítás kiválasztásával degradáltuk az original kiindulási PP alapanyagunkat (H880). Ezzel az eljárással az ipari környezetben történő újrahasznosítási folyamatok során bekövetkező molekulaláncok tördelődését szeretnénk elérni, hogy a vizsgálataink valós gyártásközi felhasználást mutassanak be. Az így készült mintákra, próbatestekre a későbbiekben reciklátumként, regranulátumként (REG) hivatkozom.

7. Mérési eljárások ismertetése

7.1. Termogravimetriás mérés (TGA) ismertetése

A termogravimetriás mérések fő célja a vizsgált minta összetételének, a töltőanyag mennyiségének meghatározása [43]. A méréseket TA Q5000 mérőberendezéssel végeztük (1. ábra). A berendezés alkalmas továbbá a polimerek bomlási hőmérsékleti értékeinek, hőstabilitásának meghatározására is.

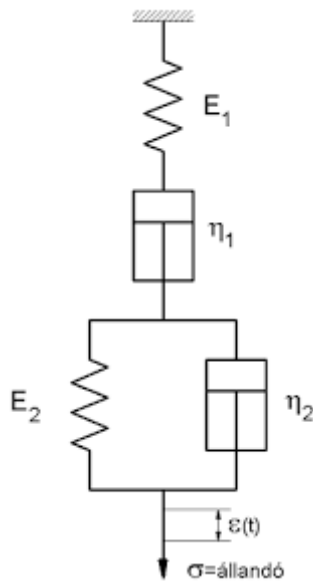


1. ábra: TA Instruments Q5000 IR mérőberendezés[43]

Munkám során a polipropilén mesterkeverék (NANOCYL PP2001) MWCNT-tartalmát termogravimetriás elemzéssel validáltam a fent említett berendezés segítségével. Az eredményeket a kísérleti részben részletesen bemutatom. A mérés során a PP mesterkeverék granulátumot a mérőberendezés különböző atmoszférában (levegő, nitrogén, oxigén) felhevített hőfokprogram alapján a beállított hőmérsékletre (800°C), közben detektálja a minta tömegének változását.

7.2. Polimerek időfüggő mechanikai tulajdonságainak (kúszás) ismertetése

A kúszás jelenségét legegyszerűbben úgy lehet leírni, hogy egy konstans feszültség mellett a deformáció folyamatosan növekszik[44]. Ezt azzal lehet magyarázni, hogy a molekulaláncok átrendeződnek, tehát a szilárd műanyag alkatrész erő hatására folyik. Ez egy viszonylag lassú folyamat, de a feszültség mértéke jelentősen befolyásolja a kúszási hajlamot. A műanyagok kúszásának bemutatására többféle modell felhasználható. A legkisebb elemszámú modell a polimerek kúszási viselkedésének leírásához a Burgers-féle négyparaméteres modell használható, ami a 2. ábrán látható [43].



2. ábra: burgerse féle négy paraméteres modell jelölésekkel [43]

A modell több elem sorba kapcsolásával szemlélteti a kúszás jelenségét. Ha felülről haladunk lefelé, akkor az első egy pillanatnyi rugalmas deformációt szemléltető Hooke-törvényt követő rugó (E_1 jelű). Ennek oka, hogy a makromolekulák főláncát alkotó atomok nyomóigénybevétel hatására közelednek, míg húzóigénybevétel hatására távolodnak egymástól [44]. Ezt a deformáció komponensét rugóhoz hasonlítjuk, mivel, ha egy rugóra terhelést adunk, az azonnal létrejön, ez nincs máshogy a polimereknél sem. Azonnal létrejön a deformáció, ami addig áll fent, amíg a terhelést le nem vesszük róla, ezután visszaalakul.

A második elem egy maradó deformációt szemléltető Newton-törvényt követő viszkózus elem (η_1 jelű). Itt a makromolekulák elcsúsznak egymáshoz képest [44]. A másodrendű kötések, amik a szomszédos makromolekulák között találhatóak, mindig egyel odébb lévő oldalcsoporthoz jönnek létre. Maradó deformáció, hiszen ameddig fennáll a terhelés,

addig folyamatosan odébb kerül a kapcsolat, viszont amint megszűnik a terhelés, azok a kötések maradnak meg, amik a megszűnés pillanatában voltak aktuálisak.

A harmadik pedig egy összetett elem, ami a késleltetett rugalmas deformációt szemlélteti [44][45]. Ezt Kelvin-Voigt elemnek hívjuk, ami lényegében egy rugalmas és egy viszkózus elem párhuzamosan kapcsolva (E_2 és η_2 jelű). Ennek a deformáció komponensnek a kialakulásához időre van szükség, hiszen a makromolekulák amorf fázisú szakaszai alapállapotukban összegombolyodott alakot vesznek fel ahhoz, hogy elérjék a számukra ideális energiaminimumot. Terhelés hatására az összegombolyodott molekulaszakaszok elkezdnek kitekeredni [45]. Ennek a kitekeredésnek a sebessége kimondottan lassú, így késleltetve történik meg a deformáció a feszültséggerjesztéshez képest. A terhelés megszűnése után újra vissza akarják nyerni a gombolyag alakot, viszont ez szintén nem egy gyors folyamat, így a visszaalakuláshoz is idő kell. Önmagában ez a komponens is vissza tudná nyerni a kezdeti állapotát megfelelő mennyiségű idő eltelte után. Ezeknek az elemeknek az együttes viselkedése írja le leginkább a kúszás jelenségét. [44] [45]

7.3. Pásztázó differenciál kalorimetria ismertetése (DSC)

A differenciális pásztázó kalorimetria azaz DSC egy olyan termikus elemzési módszer, amely során azt vizsgáljuk, hogy az anyag hőkapacitása hogyan változik a hőmérséklettől függően [46]. Méréseim során a TA Q200 Differenciál kalorimetria (DSC) mérőgépet használtam, ami a 3.ábrán látható [46].



3. ábra: TA Q200 Differenciál kalorimetria (DSC) mérőgép [46]

Mindegyik minta esetében azonos eljárási módszert alkalmaztuk, 30°C-ról felfűtöttük 240°C-ra a mintát semleges, nitrogén atmoszférában, 5°C/perc sebességgel. Az első felfűtés

tudja megmutatni a vizsgált minták termikus előéletét, ezek összehasonlítása az alapja például a gyártási technológia ellenőrzésének [46].

Ezek után egy kontrollált, a gyártáshoz képest lassú, 5°C/perc sebességű hűtés következik, itt az anyag létre tudja hozni a számára úgymond legkedvezőbb szerkezetet. Ezt követi még egy felfűtés, szintén 5°C/perc sebességgel, az itt megjelenő görbe már az anyagra jellemző értékeket fogja megmutatni [46].

8. Felhasznált alapanyagok és berendezések ismertetése

8.1. MOL TIPPLEN H880

A TIPPLEN H880 homopolimer polipropilén típus, amely nagy molekulatömeggel, kiváló mechanikai tulajdonságokkal és hőstabilitással rendelkezik az extrúziós alkalmazásokban[49]. A TIPPLEN H880 ipari felhasználásra alkalmas vastag lemezek, hőformázásra alkalmas vékony lemezek, pántolószalagok, profilok és csövek gyártására ajánlott.

A TIPPLEN H 880 alkalmas élelmiszerek csomagolására, megfelel az élelmiszeripari felhasználásra vonatkozó nemzetközi előírásoknak is [49]. Az alapanyag technikai adatlapja a 4. ábrán látható.

TECHNIKAI ADATLAP			
TIPPLEN H 880			
Homopolimer extrúziós típus			
TIPPLEN / TIPPLEN / TIPPLEN / TATREN / BRALEN+			
A MOL Petrokémia és a SLOVNAFT közös termékcsaládjá különféle lehetőségeket kínál			
TERMÉKLEÍRÁS			
A TIPPLEN H 880 homopolimer polipropilén típus, amely nagy molekulatömeggel, kiváló mechanikai tulajdonságokkal és hőstabilitással rendelkezik az extrúziós alkalmazásokban.			
A TIPPLEN H 880 kitűnő hegeszthetőséggel bír.			
ALKALMAZÁSI TERÜLET			
A TIPPLEN H 880 ipari felhasználásra alkalmas vastag lemezek, hőformázásra alkalmas vékony lemezek, pántolószalagok, profilok és csövek gyártására ajánlott.			
A TIPPLEN H 880 alkalmas élelmiszerek csomagolására, megfelel az élelmiszeripari felhasználásra vonatkozó nemzetközi előírásoknak.			
FIZIKAI TULAJDONSÁGOK			
	Mérési szabvány	Mértékegység	Érték
Folyásindex (MFR) (230 °C / 2,16 kg)	ISO 1133-1	g/10 perc	0,30
Rugalmassági modulusz (hajlításból) *	ISO 178	MPa	1950
Rugalmassági modulusz (húzásból) *	ISO 527-1,2	MPa	1750
Húzószilárdság *	ISO 527-1,2	MPa	40
Nyúlás folyáshatárról *	ISO 527-1,2	%	10
Izod ütőszilárdság (bemetszett, 23 °C) *	ISO 180/A	kJ/m ²	9
Lehajlási hőmérséklet (HDT) (0,45 MPa) *	ISO 75-1,2	°C	134
Rockwell keménység *	ISO 2039/2	R skála	93
Oxidációs indukciós idő (OIT) 210 °C-on *	EN 728	min	50
A megadott adatok nem garantált értékek.			
* ISO 1873-2 szerint fröccsöntött próbatesteken végzett mérések átlagértékei.			
FELDOLGOZÁS			
A TIPPLEN H 880 hagyományos extrúdereken problémamentesen feldolgozható.			
Ajánlott feldolgozási hőmérséklet 200 – 255 °C.			

4. ábra: TIPPLEN H880 technikai adatlapja [49]

A gyártó szerint a polipropilént a megfelelő tisztítási és előkészítési folyamatok után különösebb nehézség nélkül újra fel lehet dolgozni ami kiemelt szerepet kap a kutatásomban.

Mivel az újra feldolgozott polimer az előző feldolgozás során már egyszer termikus degradációnak volt kitéve, ezért az újrafeldolgozás során a mechanikai tulajdonságai megváltozhatnak. Ezért célszerű megvizsgálni, hogy az újrafeldolgozás milyen hatást gyakorol a végtermék minőségére [49].

8.2. NANOCYL PP2001

A PLASTICYL többfalú szén nanocsövek (MWCNT) koncentrátumcsaládja, kifejezetten fröccsöntési és extrúziós eljárásokhoz [50]. Adatlapja a következő 5. ábrán látható.

Technical Data

Main Characteristics

CARBON NANOTUBES LOADING (%WT)	REAL DENSITY (G/L) ISO 1183	MELT FLOW INDEX (G/10 MIN)	MELTING POINT (°C) ISO 11357-1,-3
20 ± 1,0	872	Not measurable	165

Typical Performance after Dilution

PROPERTIES	STANDARD	UNITS	NEAT POLY- PROPYLENE	AFTER DILUTION TO:			
				1 %WT of CNTs	2 %WT of CNTs	3,2 %WT of CNTs	5 %WT of CNTs
Volume resistivity	ASTM D4496	Ohm.cm	1,10 ¹³	3,10 ⁹	4,10 ⁸	2,10 ²	1,10 ¹
Surface resistivity	IEC 167	Ohm/sq	1,10 ¹⁵	1,10 ¹¹	6,10 ¹⁰	1,10 ⁸	4,10 ⁴
Young's Modulus	ISO 527-1,2	MPa	1280	1625	1728	1795	1954
Tensile strength at break	ISO 527-1,2	MPa	28,2	33,2	35,5	36,8	38,2
Strain at break	ISO 527-1,2	%	520	436	154	64	16
Charpy notched impact strength	Internal method	kJ/m ²	2,4	3,0	3,2	3,0	2,4
Melt flow index	ISO 1133:1997	g/10 min	12,0	9,8	5,6	3,2	1,1
Melting point	ISO 11357-1,-3	°C	-	-	-	-	-
Burning behavior	UL 94	Class	-	-	-	-	-

Compounds were processed using an L/D ratio and a 48 twin-screw extruder under proprietary conditions.

5. ábra: NANOCYL PP2001 mesterkeverék technikai adatlapja [50]

Fő erényei a könnyű feldolgozhatóság, kiváló vezetőképesség már alacsony töltöttség esetén is, nagyfokú tisztaság és mechanikai tulajdonságok tartása. A PLASTICYL PP2001 egy

polipropilén alapú, 20% Nanocyl MWCNT (többsfalú szén nanocső) tartalommal rendelkező mesterkeverék [50]. A koncentráció (MWCNT) tartalmát amit a gyártó megadott termogravimetrikus analízissel alá is támasztottuk (lásd 8.1 Termogravimetrikus analízis (TGA) eredményeinek ismertetése)

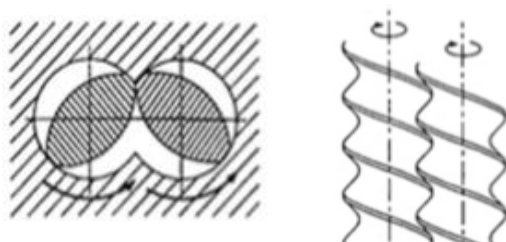
8.3. Ikercsigás extrúder

A keverés Scientific 26 mm csigaátmérőjű ikercsigás laboratóriumi extrúderrel történt. Osztott csigaházzal épül, ahol minden hengermodul hossza 4D vagy 104 mm. Standard hosszúságú változat, 32 L/D aránnyal. 26 mm átmérőjű, egy irányban forgó, szegmensekből álló ikercsigás kialakítás, amelyen bármely csigatest a hexagonális keresztmetszetű tengelyen tetszőleges helyre szerelhető: ennek köszönhetően optimális flexibilitást garantál a csigakonfiguráció tekintetében. A gyúróelemek különálló szektorként vannak kialakítva, amelyek különböző szögekben helyezhetők el egymással szemben, variálható gyúró- és nyíró funkciók és paraméterek kialakítására (6. ábra) [48].



6. ábra: Scientific 26mm csigaátmérőjű ikercsigás extrúder [48]

Az ikercsigás extrúzió előnyei közé tartozik, hogy nagyobb szállító teljesítményt, jobb keverést (főleg azonos forgásirányú kivitelnél) biztosítanak egycsigás testvéreikhez képest (7. ábra)



7. ábra: azonos forgásirányú kialakítás

8.4. Fröccsöntőgép, és a fröccsöntés általános bemutatása

Jelenleg a fröccsöntés az egyik legelterjedtebb polimer feldolgozásra használt eljárás [30]. Ez főleg annak köszönhető, hogy viszonylag bonyolult termékeket készíthetünk tömegtermelésben. Fröccsöntéssel számtalan méretű, formájú termék létrehozható. Pár grammtól, akár 50 kilogrammos termékekig. Más eljárásokkal szemben van még egy nagy előnye, ami nem más, mint a viszonylag alacsony mennyiségű hulladék keletkezése [31]. Körülbelül az 1920- as évek eleje óta fejlődik folyamatosan ez a feldolgozási forma, ami mára olyan szintre fejlődött, hogy kiváló méretpontosság és magasfokú reprodukálhatóság jellemzi.. Gyakorlatilag ezt 100%- ban automatizálható folyamat, hiszen egészen a silókból el lehet juttatni az alapanyagot fröccsöntő gépekhez, a gép beállítás után el tudja végezni a feladatait, ez után robotok el tudják venni a kész terméket, ami után már csak csomagolni vagy beszerelni kell[31]. A fröccsöntő gépeknek két nagyobb egysége van. A fröccsegység, és a szerszámzáró egység.

A fröccsegység célja az alapanyag megömlesztése és a szerszámtérbe juttatása. A fröccsegység fő részei a következők: fűvóka, fröccshenger, csigadugattyú, tölsér, fűtés, hajtás. A hengerbe a érkező anyag a fűtés és a csigadugattyú által létrehozott súrlódás miatt fokozatosan megömlik. A már teljesen ömledék állapotba került anyagot a szerszámba nyomja a csigadugattyú[30]. A csigadugattyú az extruder csigával ellentétben a forgó mozgáson felül, előre-hátra mozgásra is képes. Így nem csak továbbítja az anyagot, de dugattyúként bele is tudja juttatni a megömlesztett anyagot a szerszámba [31]. A csigadugattyút három részre lehet bontani: behúzó szakasz (szállítás, előmelegítés, szárítás, tömörítés), kompressziós szakasz (ömledék állapotba hozás, nyomás felépítése) és homogenizáló szakasz (keverés, szállítás)[30].

A szerszámzáró egységre kerül a szerszám valamin és a szerszámot mozgó mechanizmust foglalja magába. Az egység legfontosabb része maga a szerszám, hiszen ez szabja meg a termék legtöbb tulajdonságát [31]. A felfogó lapokkal van rögzítve a szerszám, a forma lapokban található a formaüreg vagy formabetét ami a termék alakját rögzíti [30]. Az általam vizsgált próbatestek készítése egy Sumitomo Syntec 80-200-a gépen történt aminek csigaátmérője 30mm és L/D viszonya 20 [48] szabványos szakító próbatestgyárt szerszámmal [31].

A szabványos próbatestek fröccsöntését egy Wittmann-Battenfeld Ecopower 55-130 típusú fröccsöntő gépen végeztük el (8. ábra). A gép teljesen elektromechanikus működtetésű, ezért precíz mechanikájának, illetve vezérlésének köszönhetően kiválóan sikerült reprodukálni a próbatesteket.



8. ábra: Wittmann-Battenfeld EcoPower 55-130 típusú fröccsöntő gép [52]

8.4. Univerzális szakítógép

Az Instron 3366-os típusú univerziális kétszlopos elektromechanikus vizsgáló berendezés alkalmas mind szakító mind rövid és hosszúidejű kúszásvizsgálatok kivitelezése így tökéletes volt a mérések elvégzésére. A keresztfej minimális sebessége 0,005mm/min a maximális 500 mm/min. Maximális mérési tartomány 1193 mm. Az adatgyűjtés sebessége 100 Hz. A mérőberendezéshez tartozik klímakamra, amivel -70°C és 250°C közötti hőmérséklet tartományban lehet a vizsgálatokat elvégezni. [42]

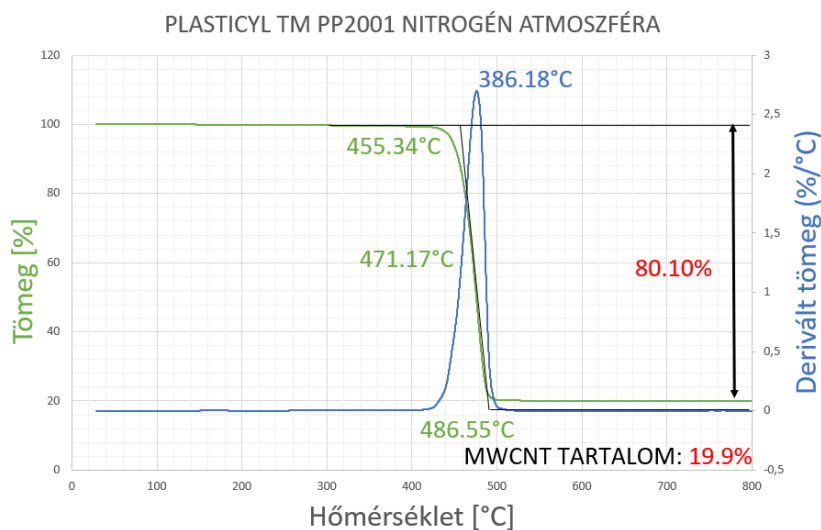


9. ábra: Instron 3366 típusú univerzális kétszlopos electromechanikus berendezés[42]

9. Kísérleti rész

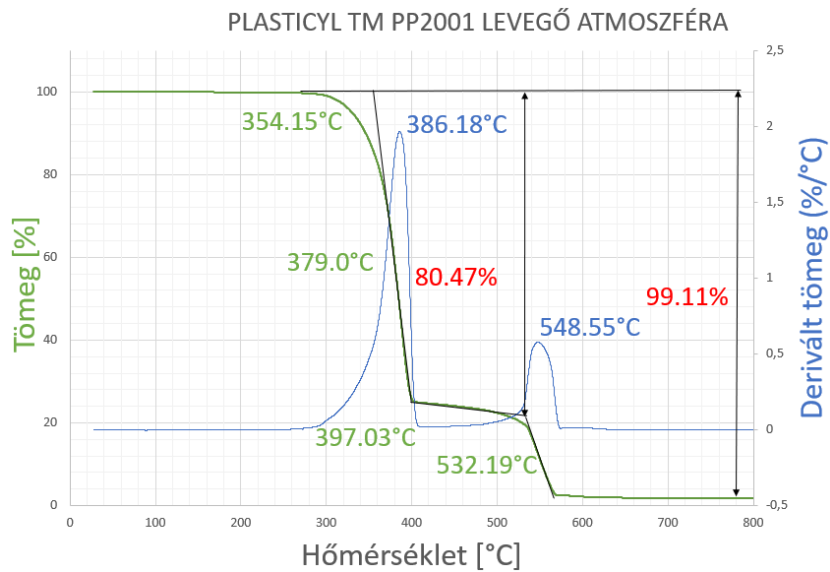
9.1. Termogravimetriás analízis (TGA) eredményei

Annak érdekében, hogy biztosak lehessünk a mintáink MWCNT tartalmában, a pontos keverés mellett az is elengedhetetlen, hogy a felhasznált alapanyagok minősége megfelelő legyen, ezért a NANOCYL PP2001 mesterkeverék, gyártó által feltüntetett 20tömeg% MWCNT tartalmát termogravimetriás analízissel validáltam. A kapott eredményeket az 10-es, illetve 11. ábrán ábrázoltam.



10. ábra: NANOCYL PP2001 mesterkeverék TGA mérése nitrogén atmoszférában

Az 10. ábrán látható, hogy nitrogén (inert) atmoszférában a maradék anyagtartalom 19.9%. Mivel inert közegben történt a mérés, ezért a MWCNT nem degradálódott, és a valós töltőanyag tartalmat kaptuk meg a mérés végén.



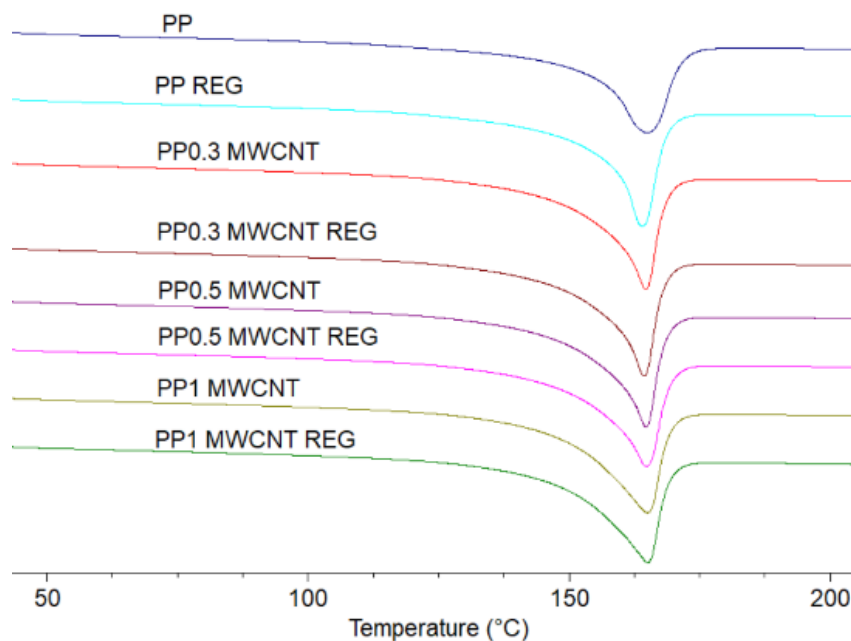
11. ábra: NANOCYL PP2001 mesterkeverék TGA mérése levegő atmoszférában

A 11. ábrán látható, hogy levegő atmoszférában többlépcsős bomlási görbét kaptunk, ahol látható a mesterkeverék mátrix PP bomlása, illetve magasabb hőmérsékleten a szén nanocső (MWCNT) bomlása is. Extrapoláció segítségével megállapítottam a kezdeti, illetve végső hőmérsékleti értékeket a bomlási lépcsőknél, így láthatóvá váltak a bomlási hőmérsékleti értékek a mátrix PP, illetve szén nanocsőre vonatkozóan.

9.2. Pásztázó Differencia kalorimetria (DSC) eredményei

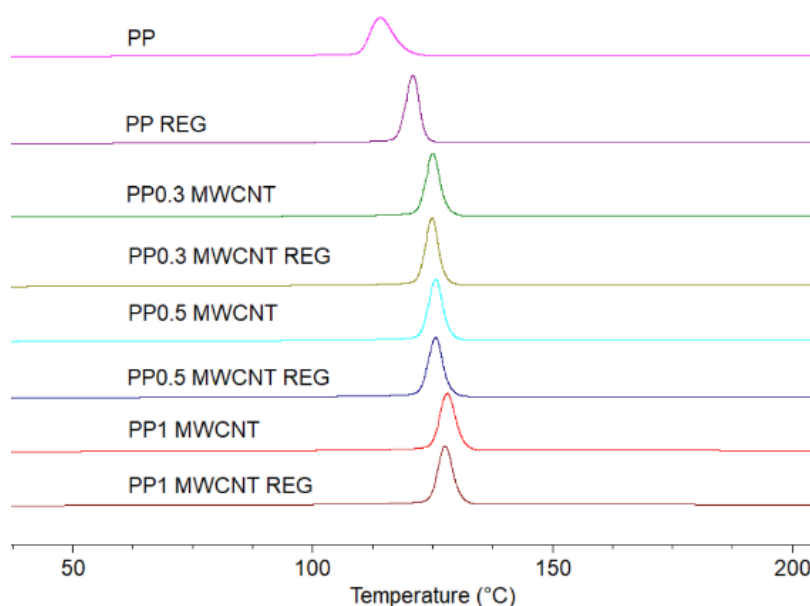
Több tanulmány is kutatja az MWCNT-nek a PP kristályosságára gyakorolt hatását, mégpedig, hogy az MWCNT segíti a kristályosodást [15][20][21]. Ennek mértéke a

zzal is összefüggésben van, hogy a kompatibilizátorok javítják a CNT felszíne és a polimerláncok közötti fázisközi adhéziót, és az így bekövetkező a szegmensmozgás csökkenése gócképződést eredményez [15]. A nanokompozitok kristályolvadási görbéi a 12 ábrán látható.



12. ábra: PP/MWCNT keverékek kristályolvadás DSC görbéi a)

A PP polimer, a PP/MWCNT-k és a reciklátumaik olvadási hőmérséklete 164-165°C között változott. Ez tökéletesen megfelelő olvadási érték egy standard PP homopolimer esetében. A kristályolvadási görbék azt mutatják, hogy a csúcsok az MWCNT hozzáadásával keskenyebbé válnak, feltehetően a különböző méretű kristályok kialakulása miatt [20]. A hűtési ciklus során releváns különbségek tapasztalhatóak, amit a 13. ábra szemléltet.



13. ábra: PP/MWCNT keverékek kristályosodás DSC görbéi b)

A 13. ábrán látható a MWCNT nukleáló hatása, amely könnyebb és gyorsabb kristályosodást biztosít izoterm és nem izoterm körülmények között, amit több szakirodalmi kutatás is megerősít [15][20][21]. Továbbá látható, hogy az azonos erősítésű PP/MWCNT-k, és reciklátumai közel azonos kezdeti kristályosodási hőmérsékleti értékkel rendelkeznek.

A kristályosodási hőmérsékleteket tekintve megfigyelhető, hogy az PP/MWCNT, valamint a PP/MWCNT REG kompozitoknál 7-10°C-al megnövekedett a kezdeti kristályosodási hőmérséklet, és 9-13°C-al megnövekedett a kristályosodás csúcshőmérséklete. Az 1. táblázat a fűtés, illetve hűtés során kialakuló hőáram, nevezetes hőmérsékletek, kristályos részhányad eredményeit foglalja össze.

1. táblázat: A DSC vizsgálat során kapott értékek táblázatba foglalása

Minta neve	Második felfűtés			Hűtés		
	ΔH (J/g)	T_{pm} (°C)	X_c (%)	ΔH_c (J/g)	T_{eic} (°C)	T_{pc} (°C)
PP	111,3	164,71	53,8	106,9	114,3	119,47
PP REG	108,9	164,01	52,6	112,5	120,9	123,5
PP 0.3% MWCNT	115,9	164,7	56,0	114,2	125,07	127,9
PP 0.3% MWCNT REG	116	164,3	56,0	117,3	124,9	127,43
PP 0.5% MWCNT	106,7	165	51,5	118,9	125,66	128,5
PP 0.5% MWCNT REG	114,6	164,8	55,4	110,2	125,66	128,5
PP 1% MWCNT	112,2	165,05	54,2	114,8	128,9	131,42
PP 1% MWCNT REG	116,6	164,97	56,3	107,8	127,66	130,76

Az 1. táblázat értelmezése:

ΔH_m - olvadási entalpia; T_{pm} - olvadási hőmérséklet; X_c - kristályossági fok; ΔH_c - kristályosodási entalpia; T_{eic} - kristályosodás csúcs hőmérséklete; T_{pc} - kristályosodás kezdeti hőmérséklete.

A kristályos részhányad mértéke nagymértékben befolyásolhatja a mechanikai tulajdonságok változását. A részhányad meghatározása a PP 100%-os kristályos formájának olvadási entalpiájából határoztam meg (209 J/g) [15]. A nanokompozitok kristályossági fokának ($X_c\%$) értékeit a következő egyenlet segítségével számoltam ki [15]

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(1 - \alpha)} \times 100$$

Az 1. táblázatban látható kristályos részhányad értékei között az alábbi következtetéseket vontam le

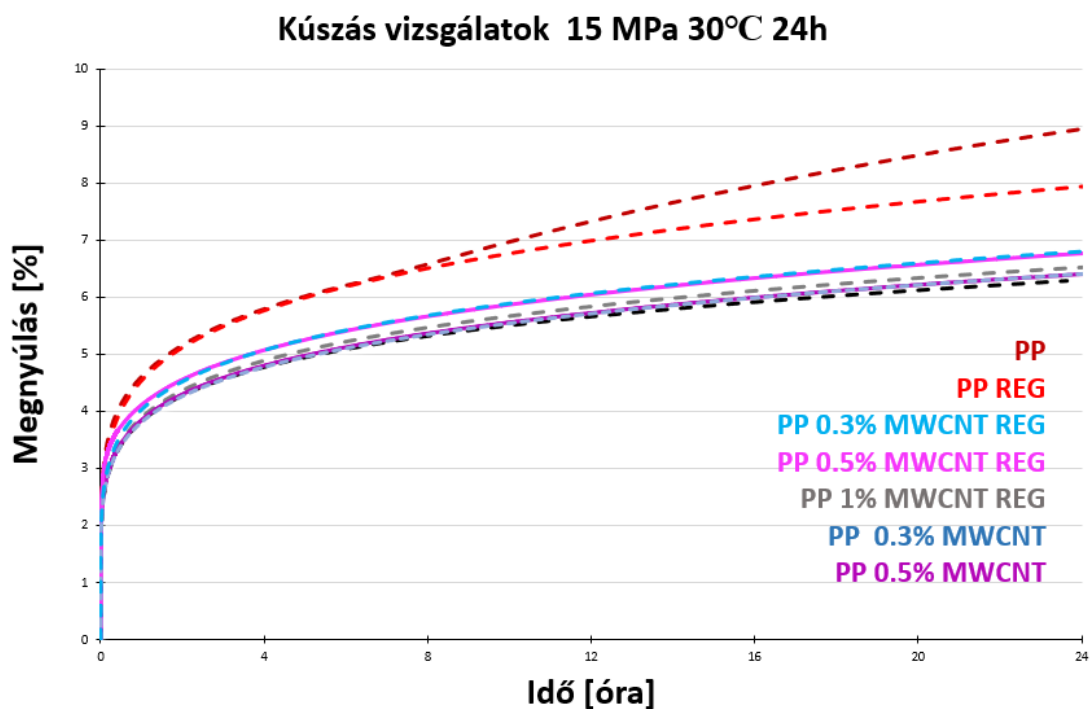
- Az original PP és reciklátuma között elhanyagolható különbség.
- A PP/MWCNT és PP/MWCNT REG alapanyagok között szintén minimális kristályos részhányad közötti változás.
- A legrelevánsabb különbséget a PP 0.5/MWCNT és PP 0.5/MWCNT REG tapasztalhatjuk.

9.3. Kúszásvizsgálatok eredményeinek kiértékelése

A kúszás vizsgálatok során kettő módszert alkalmaztunk annak érdekében, hogy minél jobb rálátást kapjunk a többfalú szén nanocsövek időfüggő alakváltozására kifejtett hatására.

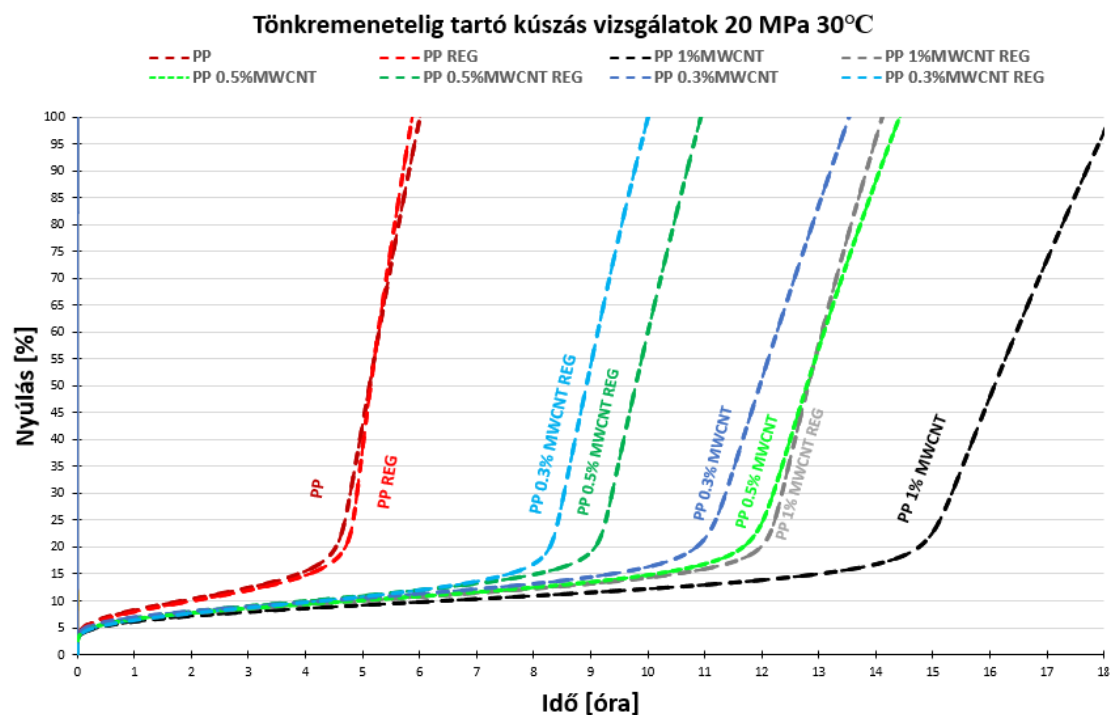
A méréseket Instron 3366 multifunkciós szakítógéppel klímakamrában, állandó szobahőmérséklethez közeli 30°C-on végeztem.

Az első mérésorozat alkalmával a próbatesteket 24 órán keresztül, 15MPa-os terhelésnek tettük ki.



14. ábra: NANOCYL PP2001 mesterkeverék TGA mérése levegő atmoszférában

Egyértelműen látható az MWCNT töltés hatása melynek köszönhetően az PP/MWCNT nanokopozit minták, ugyanolyan körülmények között kisebb kúszást mutatnak a natúr PP alapanyaghoz képest. Az MWCNT REG minták esetén, keverés során okozott degradáció ellenére is látható az erősítő hatás a natúr PP alapanyaghoz képest.



15. ábra: NANOCYL PP2001 mesterkeverék TGA mérése levegő atmoszférában

Az ábrázolt kúszásgörbék alátámasztják az MWCNT megnöveli a PP alapanyag merevségét, valamint megnöveli a mechanikai igénybevétellel szembeni ellenállását, ami több tanulmányban is említésre került [15][20]. Ez a mechanikai tulajdonságokra kifejtett erősítő hatás az én mérésemben a tönkremeneteli idő növekedését eredményezi az PP/MWCNT és a PP/MWCNT REG mintái esetében. Annak érdekében, hogy pontosan meghatározhasam mekkora is ez az erősítő hatás, a kúszásgörbéket extrapoláltam, majd az így kapott idő értékeket valamint a százalékos eltérést a PP alapanyaghoz képest táblázatba foglaltam.

2. táblázat: Az extrapolált tönkremeneteli pontok és az Originál PP alapanyagtól való eltérések

MINTA NEVE	Extrapolált tönkremeneteli pont* (óra)	Originál PP alapanyagtól való eltérés (%)
PP	4,5	-
PP REG	4,7	4
PP 0.3% MWCNT	10,9	143
PP 0.3% MWCNT REG	8,2	82
PP 0.5 MWCNT	11,7	160
PP 0.5% MWCNT REG	9,0	101
PP 1% MWCNT	14,6	224
PP 1% MWCNT REG	12,0	166

*extrapolált tönkremeneteli pont: A kúszásgörbe tönkremenetel előtti és a tönkremenetel utáni szakaszára egy egyenest illeszttem, ezek metszéspontja megadja a tönkremenetel időpontját a vizsgálat idő intervallumon.

Az extrapolációt követően minden mintát a natúr PP alapanyaghoz hasonlítottam. Az MWCNT töltés jelentősen növelte a minták kúszással szembeni ellenállását, ami 0.5%MWCNT töltés esetén 160%-kal az 1%MWCNT töltés esetén 224%-kal emelkedett a natúr PP alapanyaghoz képest, azaz több mint megháromszorozta a töltetlen alapanyag tönkremeneteli idejét.

Bár a degradáció hatása befolyásolta az MWCNT töltés erősítő hatásának mértékét a töltetlen PP-hez képest PP 0.3% MWCNT REG esetében 82% a PP 1% MWCNT REG esetében pedig 166%-os erősítő hatást láthatunk, ami közel háromszoros tönkremeneteli időt jelent a natúr PP alapanyaghoz képest.

9.4. Szakítóvizsgálat eredményei

A mechanikai tulajdonságok, mint például a rugalmassági modulus vagy a folyáshatárhoz tartozó szakítófeszültség változásai a szén nanocsövek hatására a szakirodalom szerint több tényezőnek tulajdonítható [15]. A rugalmassági modulus növekedése az MWCNT merevségi tulajdonságaival hozható összefüggésbe. Az MWCNT merevsége csökkenti a PP-láncok mobilitását, ami kisebb rugalmasságot és nagyobb szilárdságot eredményez. A CNT jól eloszlik a polimer mátrixban, ami nagyobb terheléeloszlást eredményez a kompozit szerkezetében. A polimerláncok és a CNT közötti erős kölcsönhatások hatékonyabb teherátadást biztosítanak a nanocsövekre. [15][20][21]. A 3. táblázat a mechanikai tulajdonságok eredményeit foglalja össze (szakítóvizsgálatok alapján).

3. táblázat: Az extrapolált tönkremeneteli pontok és az Originál PP alapanyagtól való eltérések

Minta neve	Young Modulus (Mpa)				Szakítószilárdság a folyásponton (Mpa)				Szakadási nyúlás (%)			
	Young Modulus (Mpa)	Szórás	Relatív szórás(%)	Natúr alapanyagtól való eltérés	Szakítószilárdság a folyásponton (Mpa)	Szórás	Relatív szórás(%)	Natúr alapanyagtól való eltérés	Szakadási nyúlás (%)	Szórás	Relatív szórás(%)	Natúr alapanyagtól való eltérés
PP	1098,6	22,52	2,05	-	33,84	0,19	0,57	-	10,91	0,19	1,74	-
PP REG	919,6	37,85	4,12	-16,3	33,95	0,13	0,38	0,3	10,86	0,13	1,18	-0,5
PP 0.3% MWCNT	1188,6	35,17	2,96	8,2	35,32	0,03	0,07	4,4	10,37	0,03	0,24	-4,9
PP 0.3% MWCNT REG	1098,6	21,72	1,98	0	34,64	0,29	0,84	2,4	10,20	0,06	0,59	-6,5
PP 0.5% MWCNT	1344,2	27,20	2,02	22,4	35,58	0,18	0,50	5,1	10,01	0,01	0,11	-8,3
PP 0.5% MWCNT REG	1253,2	23,13	1,85	14,1	34,92	0,13	0,37	3,2	9,95	0,29	2,87	-8,8
PP 1% MWCNT	1400,8	23,21	1,66	27,5	35,73	0,32	0,90	5,6	10,06	0,02	0,23	-7,8
PP 1% MWCNT REG	1401,4	10,33	0,74	27,6	35,72	0,16	0,44	5,6	9,39	0,24	2,59	-13,9

A PP az újrafeldolgozás során történő degradáció miatt veszít modulusz értékéből, ami a PP REG értéken megfigyelhető, viszont szakítószilárdság és szakadási nyúlás esetén, elhanyagolható a differencia a natúr alapanyaghoz képest.

A PP modulus értéke MWCNT tartalom mellett folyamatosan növekedett és 8-27%-kal túlteljesítve a natúr töltetlen alapanyagot. Ez a növekedés PP/MWCNT REG mintákra is igaz. 0.5% MWCNT esetén 1098,6 MPa értékről 1344,2 MPa értékre emelkedett Young Modulus az 1tömeg% többfalú szén nanocső hozzáadása pedig 1400,8MPa-ra növelte ezt az értéket. Ami a

PP/MWCNT REG mintáit illeti 14,2%-27,6% javulást eredményeztek a natúr PP modulusz értékéhez képest képest.

Feltehetően a többszöri újrahasznosítás nem töri meg jelentősen az MWCNT-t, és a jobb diszperzióknak és adhézióknak köszönhetően fokozza az erősítő hatást. Valószínűleg ennek köszönhető a szakítófeszültség értékeinek növekedése is, ami a 1% MWCNT tartalom és 1%PP MWCNT REG mintája esetén is 5,6% javulást eredményezett. Az MWCNT hozzáadása azonban nyilvánvalóan csökkentette a szakadási nyúlást 5-14%-kal. Ez azzal magyarázható, hogy a fizikai térháló csomópontjainak változását az MWCNT korlátozza [15].

10. Összefoglalás

Tanulmányunkban PP/MWCNT nanokompozitokat valamint azok reciklátumait állítottunk elő, amelyek különböző tömegszázalékban tartalmaztak többfalú szén nanocsöveket (0,3%; 0,5%, 1%). A kompaundáláshoz kétcsigás extruderrel dolgoztunk, és fröccsöntéssel állítottunk elő standard polimer próbatesteket. Az elkészült nanokompozitokon mechanikai, illetve termikus méréseket végeztünk, majd kiértékeljük őket, és egymáshoz, illetve a kiindulási original PP alapanyaghoz néztük a tulajdonság változásokat.

Elsőként megerősítettük termogravimetriás méréssel, hogy a felhasznált NANOCYL PP2001 mesterkeverék, a gyártó adatlapjának megfelelően, 20tömeg% MWCNT tartalommal rendelkezik. Ez egy nagyon fontos kiindulási adat, mert ennek függvényében számoltuk vissza a pontos bekevert mesterkeverék mennyiséget.

A DSC mérések kimutatták, hogy sem a reciklálás, illetve a különböző MWCNT tartalomnak nincsen hatása a PP kristályolvadási csúcshőmérsékleteire, viszont a kristályolvadási tartomány az MWCNT hozzáadásával keskenyebbé váltak, feltehetően a különböző méretű kristályok kialakulása miatt.

Továbbá releváns különbséget tapasztaltunk a DSC mérés során a kristályosodási folyamatban. A kristályosodási hőmérsékleteket tekintve azt tapasztaltuk, hogy az PP/MWCNT, valamint a PP/MWCNT REG kompozitoknál 7-10°C-al megnövekedett a kezdeti kristályosodási hőmérséklet, és 9-13°C-al megnövekedett a kristályosodás csúcshőmérséklete. Megállapíthatjuk az eredmények alapján, hogy számottevő az MWCNT nukleáló hatása, amely könnyebb és gyorsabb kristályosodást biztosít. Nagy valószínűséggel ez kihat a mechanikai tulajdonságokra eredményeire is.

A szakítóvizsgálat eredményeiből látható, hogy jelentős az MWCNT erősítő hatása. A jobb átláthatóság kedvéért a kiindulási original PP alapanyaghoz hasonlítva relevánsak különbségek.

A PP/MWCNT REG keverékek (0.5-1tömeg%) töltöttségtől függően 14-27%-os rugalmassági modulusz növekedést mutattak a reciklálás ellenére is. Ez nagymértékben befolyásolhatja az újrafelhasználását az alapanyagként, ezáltal elősegítve a körforgásos gazdaságba történő alkalmazkodást. A nyakképződéshez tartozó szilárdság értékei között releváns különbséget nem tapasztaltunk. A szakadási nyúlás százalékos értékei csökkentek, ami várható volt a modulusz értékek alapján (ridegebb viselkedés).

Időfüggő mechanikai vizsgálatok (kúszás) is releváns különbséget mutattak. Mind a hosszú idejű mind pedig a tönkremenetelig tartó kúszás eredményeiből mállapítható, hogy az MWCNT kedvező mechanikai tulajdonságainak, valamint a merevségre kifejtett hatása miatt [15]a PP/MWCNT, illetve PP/MWCNT REG minták kúszási hajlama jelentősen csökkent.

A PP 0.3/MWCNT tartalom 143% PP 0.5/MWCNT tartalom 160%, míg az PP 1/MWCNT tartalom esetén pedig 224%-al növelték a nanokompozitok tönkremeneteli idejét a original PP alapanyaghoz képest. A reciklálás ellenére az PP/MWCNT REG minták is 82%-166%-ban növelték a tönkremeneteli ponthoz tartozó idő mértékét.

Kijelenthető, hogy a PP/MWCNT REG nanokompozitok újrafelhasználása jelentős szerepet tölthet be a körforgásos gazdaság fenntartásában, ezáltal elősegítve az alapanyagok többszöri felhasználását a gyártási folyamatban.

Irodalomjegyzék

1. Műanyag hulladék fajták Elektronikus forrás:
<http://kornyezetbarat.hulladekboltermek.hu/hulladek/hulladekfajtak/muanyaghulladek/>
2. Éles Anna Viktória-Járműiparban használt poliolefinok újrafeldolgozhatóságának vizsgálata
3. Orbán S.: Az erősített műanyag kompozitok helyzete a világban. Műanyagipari Szemle, 11, 1-4, 2003
4. L. Jeong-Moo, M. Jong-Sin, S. Dongchul, C. Byoung-Ho Effect of glass fiber distributions on the mechanical and fracture behaviors of injection-molded glass fiber-filled polypropylene with 2-Hole Tension specimens Compos Sci Technol, 170 (2019), pp. 190-199
5. M. Aslan, M. Tufan, T. Küçükömeroğlu Tribological and mechanical performance of sisal-filled waste carbon and glass fibre hybrid composite Compos Part B Eng, 140 (2018), pp. 241-249
6. S. Korhan, C. Jan Kenneth, S. James, H. Suzanne, Z. James, P. Assimina, *et al.* Limiting role of crystalline domain orientation on the modulus and strength of aramid fibers Polymer, 140 (2018), pp. 96-106

7. O. Ammar, Y. Bouaziz, N. Haddar, N. Mnif Talc as reinforcing filler in polypropylene compounds: effect on morphology and mechanical properties *Polym Sci*, 3 (1:8) (2017), pp. 1-7
8. G. Mustafa Abu, A.Y. Abdirahman, H. Azman Mechanical and thermal properties of calcium carbonate-filled PP/LLDPE composite *J Appl Polym Sci*, 121 (4) (2011), pp. 2413-2421
9. D. Xuejiao, W. Jingwen, Z. Su, W. Jie, L. Shuqin Carbon black-filled polypropylene as a positive temperature coefficient material: effect of filler treatment and heat treatment *Polym Bull*, 73 (2016), pp. 369-383
10. A. Patti, R. Barretta, F. Marotti de Sciarra, G. Mensitieri, C. Menna, P. Russo Flexural properties of multi-wall carbon nanotube/polypropylene composites: experimental investigation and nonlocal modeling *Compos Struct*, 131 (2015), pp. 282-289
11. M.Z. Hamdy, M.A. Elmetwally, M.A. Amr, E.T. Ahmed Characterization and some physical studies of PVA/PVP filled with MWCNTs *J Mater Res Technol*, 8 (1) (2019), pp. 904-913
12. M. Kartel, S. Yu, S. Mahno, V. Trachevskiy, B. Wang Polymer composites filled with multiwall carbon nanotubes *Univers J Mater Sci*, 4 (2) (2016), pp. 23-31
13. N. Petchwattanaa, S. Covavisaruch, K. Phetsang Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: electrical, mechanical, rheological, thermal and morphological investigations Japan, International Conference on Industrial Application Engineering (2015), pp. 358-365
14. B. Siddharth, K. Navin, J. Prashant Effect of MWCNT composition on the hardness of PP/MWCNT composites *Mater Today Proc*, 4 (2017), pp. 3867-3871
15. S. H. Yetgin, Effect of multi walled carbon nanotube on mechanical, thermal and rheological propoerties of polypropylene, *J MATER RES TECHNOL.* **2019**; 8(5):4725-4735.
16. L. Juan Multiwalled carbon nanotubes reinforced polypropylene composite material *J Nanomater* (2) (2017)
17. Dimitrios B. Microstructure and properties of Polypropylene/Carbon nanotube nanocomposites. *Materials* 2010;3:2884–946
18. Mertens AJ, Senthilvelan S. Mechanical and tribological properties of carbon nanotube reinforced polypropylene composites. *Proc Inst Mech Eng Part L J Mater Des Appl* 2016;232
19. M.N.M. Ansari, H. Ismail, S.H.S. Zein Effect of multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of feldspar filled polypropylene composites
20. Patti A, Barretta R, Marotti de Sciarra F, Mensitieri G, MennaC, Russo P. Flexural properties of multi-wall carbon nanotube/polypropylene composites: experimental inves tigation and nonlocal modeling. *Compos Struct* 2015; 131:282–9
21. Beate K, Regine B, Liane H, Petra P. Ultralow percolation threshold in polyamide 6.6/MWCNT composites. *Compos Sci Technol* 2015;114:119–25.
22. Grady BP, Pompeo F, Shambaugh RL, Resasco DE. Nucleation of polypropylene crystallization by single-wall carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 2002;106(23):5852–8
23. Prashantha K, Soulestin J, Lacrampe MF, Claes M, Dupin G, Krawczak P. Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition. *Express Polym Lett* 2008;(2/10):735–45
24. Lee SH, Myung WK, Sung HK, Jae RY. Rheological and electrical properties of polypropylene/MWCNT composites prepared with MWCNT masterbatch chips. *Eur Polym J* 2008;44:1620–30.
25. V. Pawan, V. Meenakshi, G. Anju, S.C. Sampat, S.M. Rajender, C. Veena

26. Multi walled carbon nanotubes induced viscoelastic response of polypropylene copolymer nanocomposites: effect of filler loading on rheological percolation Polym Test, 55 (2016), pp. 1-9
27. MOL: A poliolefinnek bemutatása Elektronikus forrás:
https://mol.hu/images/content/A_MOL_rol/a_tvk-rol/egyetemi_kapcsolatok/debrecei_egyetem/Oktatasi_anyagok/Leirasok/A_poliolefinnek_bemutatasa_v2016.pdf
28. MOL: Olefingyártás Elektronikus forrás:
https://mol.hu/images/pdf/A_MOL_rol/tvkrol/tarsasagunkr%C3%B3l_roviden/egyetemi_kapcsolatok/debrecei_egyetem/okt_atasi_anyagok/leirasok/Olefingyartas.pdf
29. Polypropylene Elektronikus forrás: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic>
30. Miskolczi Norbert: Műanyagok kémiája és technológiája, Pannon Egyetem 2012
31. Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János: A polimertechnika alapjai 2007
32. Dr. Nagy Béla: Újra hasznosítási ismeretek – Szent István Egyetem 2011 Elektronikus forrás: https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019_Ujrahasznositasi_ismeretek/ch07s02.html
33. Újrahasznosítás technológiája Elektronikus forrás: <http://www.holofon.hu/technologia> Megtekintés dátuma: 2020. 11. 03.
34. Plastics- the Facts 2019 Elektronikus forrás:
https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf
35. Autó és újrahasznosítás- Mert ez műanyag! Elektronikus forrás:
<https://autopro.hu/gyartok/auto-es-ujrahasznositas-mert-ez-muanyag/110969>
36. Gelencsér András: Polipropilén és üvegszlerősítésű kompozitjának hőmérsékletfüggő, hajlító igénybevételű kúszási tulajdonságainak elemzése
<https://www.britannica.com/science/carbon-nanotube>.
37. <http://www.matud.iif.hu/03sze/008.html>.
38. Pataki Tamás István: Többdimenziós szén nanocső szerkezetek húzásának modellezése (doktori (Ph.D) értekezés). Szent István Egyetem, Gödöllő, 2014
39. Anadão P: Polymer/ Clay Nanocomposites: Concepts, Researches, Applications and Trends for The Future Nanocomposites, New Trends and Developments, Ebrahimi F. (szerk.) ISBN 978-953-51-0762-0, InTech (Pub.) (2012)
40. http://www.unitika.co.jp/plastics/e/applications/app01_car/list01.html
41. <http://phys.org/news/2014-11-nanocomposites-aerospace-automotive-industries.html>
42. <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TP016%20Q5000%20Autosampler.pdf>
43. http://www.pt.bme.hu/segedletek/b1_kuszas_v6.pdf
44. https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0006_polimertechnika/page60.htm
45. <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TP018%20QDSC%20Cooling%20Assesories.pdf>
46. http://www.pt.bme.hu/segedletek/a3_extrudalas_v71.pdf
47. <https://labtechusa.net/product/26mm-twin-screw-extruder-lte26-15kw-and-22kw/>
48. https://mol.hu/images/mol_hu/pdf/vallalati_ugyfelek/polimer-termek/termek/pp-polipropilenek/tiplen/tiplen_h_880_hu_2018.pdf
49. <https://www.nanocyl.com/product/nc7000/>
50. Instron 3300 szériás katalógus Elektronikus forrás:
<https://www.instron.us/products/testing-systems/universaltesting-systems/low-force-universal-testing-systems/-/media/literaturelibrary/products/2010/05/3300-brochure.pdf#page=14>
51. <https://www.wittmann-group.com/en/ecopower-55-550-t>

