



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Gépészmérnöki Kar  
Polimertechnika Tanszék

Írta:

**Molnár Kolos**

okleveles gépészmérnök

# **Elektro-szálképzett nanoszálal szerkezetek és kompozitjaik**

című témakörből,  
amellyel a PhD fokozat elnyerésére pályázik

Témavezető:

Prof. Dr. Vas László Mihály

címzetes egyetemi tanár

**BUDAPEST**

**2013**

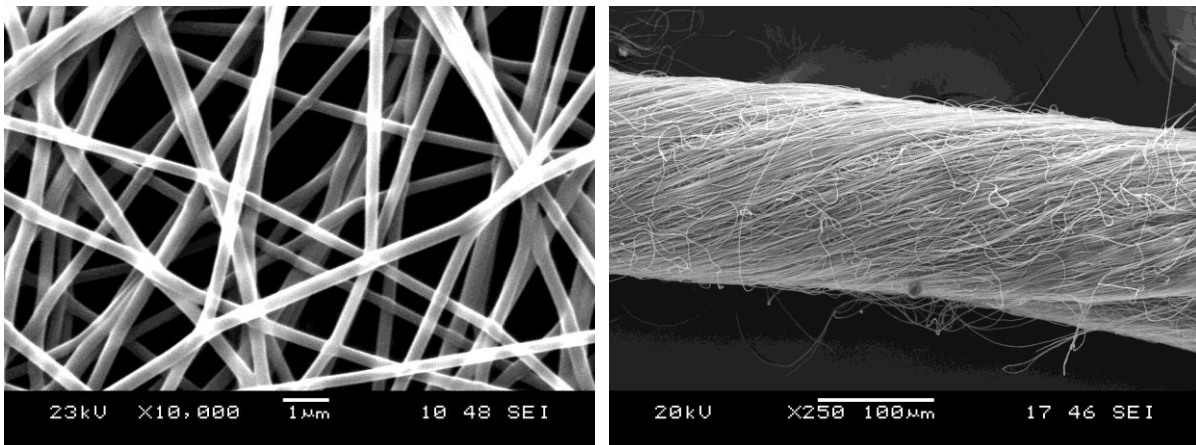
A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetőek

## 1. Bevezetés

Napjainkban a nanotechnológia kiemelt figyelmet kap a műszaki életben. A mérnökök egyre több szerkezeti szinten kezdenek el beavatkozni a konstrukciókba és ma már gyakran az anyagok nanoszerkezetét is tudatosan, mérnöki módszerekkel tervezik meg, amire jó példa a nanocső erősítésű kompozitok, nanokristályos anyagok stb. megjelenése és terjedése.

Az elektrosztatikus szálképzés (elektro-szálképzés, *electrospinning*) alapvetően a nanotechnológia tudományterületéhez tartozik. Cooley és Morton 1902-ben írt szabadalmi tekinthető az eljárás legelső megjelenésének. Az eljárást később az 1930-as években Formhals találmányai tökéletesítették, azonban a korszerű vizsgálati módszerek hiánya és potenciális alkalmazások korlátai miatt az elektro-szálképzett nanoszálak szélesebb körben csak az elmúlt két évtizedben nyertek számottevő érdeklődést.

Jelenleg az elektro-szálképzéssel jellemzően polimer és kerámia szálak állíthatók elő, néhány nm-től néhány  $\mu\text{m}$ -ig terjedő mérettartományba eső, előre tervezhető átmérővel, és ezeknek ma már számos felhasználási lehetősége is van. A kutatások – a gyakorlatban már manapság is jelentős – orvos- és szűrőtechnikai alkalmazásokra, valamint a termelékenység növelésére összpontosítanak. Alakját tekintve a termék általános esetben kétdimenziósnak tekinthető szálpaplan szerkezet, de előfordulhatnak egyéb megjelenési formák, például szálkötegek, fonalak is (lásd ábra).



a)

b)

**Elektro-szálképzett poliakrilnitril nanoszálak pásztázó elektronmikroszkópi képei  
a) szövedék, b) fonal**

Az összefüggő nanoszálak szerkezet belélegezve nem jelent szilikózis veszélyt, nem rákkeltő és egyéb egészségkárosító hatása sem ismeretes, ellentétben egyéb nanorészecskékkel (pl.

szén nanocsövek stb.). Még ha az egyes elemi szálak szabad szemmel nem is érzékelhetők, a nanoszálás szerkezet maga szabad szemmel látható, kézzel tapintható. A megfelelően homogén termékek gyártástechnológiája, megfelelő feldolgozhatósága, kezelhetősége még nem kiforrott napjainkban. Jelenleg megoldatlan a nanoszálás féltermékek további feldolgozása, ami akár történhetne hagyományos textilipari módszerekkel (fonás, cénázás, szövés stb.) is.

Az elektro-szálképzés egy meglehetősen sztochasztikus technológiai folyamat, amelynek leírása még nem igazán kidolgozott, és ez gátat szab a precíziós alkalmazásoknak. Nincsen olyan méretezési törvény, amely segítségével például egy, a technológiához tartozó szálképző lapot, vagy egy szálgyűjtőt meg lehetne tervezni, és nincsen olyan leírási és méretezési módszer sem, amellyel a folyamat tömeg-, energia-, entrópia transzportja leírható lenne.

A nanoszálás termékek szilárdsági méretezésére és a tönkremenetelének leírására sincsen sok utalás az irodalomban. Az ismert mérési-méretezési eljárások gyakran időigényesek, igen költséges mérőberendezéseket igényelnek. A hagyományos szál, szálköteg és szálpaplan modellek újragondolásával számos probléma megoldható ezen a területen.

Egyetlen gramm nanoszál felülete mintegy  $40 \text{ m}^2$ , ami a kompozit mátrixa és az ilyen erősítőszálak között kiváló adhéziót tesz lehetővé, ezáltal csökkentve pl. a delaminációs hajlamot. A nanoszálak és -pórusok kiválóan gátolják továbbá a repedések terjedését is. Az elektro-szálképzett anyagok egyedülálló tulajdonságaik miatt igen nagy szerepet tölthetnek be kompozit-ipari alkalmazásoknál is.

## **2. A szakirodalom rövid elemzése és az értekezés célja**

Az irodalomkutatás alapján megállapítható, hogy számos kutatás foglalkozik nanoszálak kompozitokban történő alkalmazásával is, amit röviden az irodalmi rész tekint át, ezen felül bővebben egy könyvfejezetben is összefoglaltam [1]. A szakirodalomban a nanoszálakkal kapcsolatos kutatások általános céljaként a következőket tűzték ki: szálátmérő eloszlás minél szűkebb legyen, az átlag pedig szabályozható, a szálak felszíne hibamentes, legalábbis szabályozható felületi minőségű legyen, valamint folytonos egyedi szálak legyenek összegyűjthetők. Ez morfológiai szempontból lényeges követelmény, de meglátásom szerint a nanoszálak tényleges felhasználásához a szakirodalomban kijelölt célokat át kell formálni.

Véleményem szerint igazán költséghatékony és iparba is átültethető technológia úgy marad az elektro-szálképzés, ha az alapvető sajátosságait mindvégig szem előtt tartjuk. A szálak defektus-mentessége a kompozitoknál itt még inkább elengedhetetlen feltétel, de ma már van annyi ismeretünk az eljárásról, hogy azt rendszerint könnyen biztosítani tudjuk a megfelelő előállítási paraméterek megválasztásával. Úgy gondolom, nem érdemes törekedni szórás nélküli szálátmérőre és ideálisan orientált, egyedileg képezhető szálakra, mert ezzel az eljárás legfontosabb előnyét veszítjük el, vagyis, hogy egyetlen egy lépésben történik a szál- és terítékképzés. Inkább el kell fogadni, hogy a szálak véletlenszerűen alakulnak ki és rendeződnek a szálgyűjtőn, ami a szálképzés során fellépő számos sztochasztikus instabilitás következménye. Ugyanígy a szálátmérők szórása is a szálképzési eljárás sajátosságának tekinthető, mivel a folyadékszál elágazásaiból ered. A szálak terítődése bizonyítottan a térerővonalak függvénye, de részletesebben ez még a legegyszerűbb esetekben sem ismert, még statisztikusan sem. A szálképzéssel foglalkozó számos kutatásban foglalkoznak a szálképzési paraméterek megismerésével, de az azok közötti összefüggések leírására átfogó elmélet ezidáig nem született.

Az utóbbi időben számos, a termelékenység növelésére irányuló innováció született, amelyek egy részét az ipar is átvette. Ugyanakkor a szakirodalom alapján megállapítható, hogy a szálképző fej konstrukciója nem kiforrott, emiatt az oldat betöményedik, a belekevert részecskék ülepednek, a termék gyakran inhomogén felületi sűrűségű lesz. A szálköteg, fonal, cérna stb. termékeket a kompozit- és textilipar tudná hasznosítani, mert ezek könnyen, akár kézi úton is feldolgozhatók, azonban ezek előállítására nincsen igazán kiforrott technológia, mivel a terítékképzést és ezáltal magát az eljárást kell módosítani. Egy-egy publikáció foglalkozik vele, majd ezeket a próbálkozásokat a többi kutató nem követi, inkább új utakon indulnak el, egészen az alapoktól. A technológiai korlátok mellett a lehetséges kompozitipari felhasználásoknak az szab gátat, hogy nem igazán ismerjük a nanoszál anyagok mechanikai viselkedését, mivel a vizsgálati módszerek jelenleg kiforratlanok és költségesek: minden esetben speciális mikromanipulátorokat, erőmérő cellákat, vagy éppenséggel atomerő-mikroszkópot igényelnek.

Az értekezés fő célja, hogy ezeknek a problémáknak jó részére egy gondos körüljárás után adjon áttekinthető választ, valamint könnyen alkalmazható ismeretet és eszközöket a szakemberek számára. A cél elérése érdekében az alábbi technológia-fejlesztési, vizsgálati és modellezési feladatokat tűztem ki:

1. Saját fejlesztésű elektro-szálképző berendezés tervezése és kivitelezése az irodalmi áttekintés, előkísérletek és saját innovációs ötletek alapján.

2. Kiválasztani a megfelelő alapanyagokat és ezekből célszerű az optimális oldatelőállítási módszereket kidolgozni, amely magába foglalja szén nanocsövek diszpergálásának kidolgozását is. Létrehozni szén nanocső töltésű, ún. kompozit nanoszálakat.
3. Kifejleszteni olyan, hagyományos mikroszálakkal is erősített hibrid kompozitokat, amelyek nanoszálakkal társítottak és megvizsgálni, hogy mi a társítás hatása a statikus és dinamikus igénybevételek esetén.
4. Nano-szénszálás szerkezetek kifejlesztése. A nanoszálás szerkezet pirolízise során lejátszódó kémiai-szerkezeti átalakulások megfigyelése és értékelése. A pirolitikus folyamatok leírására alkalmas modell felállítása. Megvizsgálni, hogy a szén nanocső társítás a nanoszálakon belül hogyan hat a pirolitikus folyamatok kinetikájára.
5. A kedvező elszéneseítési paraméterek meghatározása a felállított modell alapján. Az üzemi méretű előállítás és alkalmazás lehetőségének feltárása.
6. Orientált, lineáris nanoszálás szerkezetek előállítása folyamatos üzemben, valamint a kiválasztott módszer továbbfejlesztése a jobb szilárdsági tulajdonságok elérése és a szerkezet hosszirányú egyenletességének javítása érdekében.
7. Olyan vizsgálati és modellezési módszerek kidolgozása, amelyek lehetővé teszik, hogy a nanoszálás anyagok makro-szinten történő mechanikai vizsgálatából következtetni lehessen a mikro-szintű viselkedésre. Például egy nanoszálás szálpaplan sávszakító, vagy egy nanoszálás fonal szakítóvizsgálatából következtetni lehessen az elemiszálak szilárdságára és a száلكihhasználás mértékére. A termékek húzóvizsgálati és tönkremeneteli folyamatának leírására száلكöteg-cella modell kidolgozása.

### 3. Felhasznált anyagok és módszerek áttekintése

Nanoszálak előállítására poliakrilnitrilt (PAN), amit közvetlenül egy szénszálgyártótól kaptam, valamint poliamid-6-ot (PA-6, Schulamid 6MV13F, Németország) használtam. PAN esetében az oldószer 95% tisztaságú dimetil-formamid (DMF), míg PA-6 esetében 85% tisztaságú hangyasav volt. Az előkísérletek alapján optimális oldatkoncentráció PAN esetében 12 m%, míg PA-6 esetén 16 m% volt, mivel az egyes esetekben ez eredményezett minimális szálatmérőt és szálahibáktól mentes szálat.

Kompozit nanoszálak előállítása céljából a PAN oldatokba többfalú szén nanocsöveket (MWCNT) is kevertem több esetben. A felhasznált szén nanocső (CNT) Bayer Baytubes BT C150HP (Németország) típusú volt.

Olyan hibrid kompozitokat állítottam elő, amelyek hagyományos szénszál erősítőrétegei közé PAN nanoszál-paplanok kerültek, méghozzá úgy, hogy a szénszál kelméket bevontam a nanoszálakkal. Nanoszálakkal társított hibrid kompozitok előállításánál szénszál erősítésnek kétféle erősítőanyagot választottam és alkalmaztam. Az egyik egy unidirekcionális kelme: Panex35 (PX35FBUD300, Zoltek Zrt., Magyarország), a másik pedig egy vászonkötésű erősítőszövet: Sigratex KDL 8003 (SGL Technologies GmbH, Németország). Mátrixanyagként FM20 típusú (P+M Polimerkémia, Magyarország) epoxi gyantát választottam a hozzá tartozó T16 típusú térhálósítóval, a keverési tömegarányuk 100:20 volt. Nano-szénszálak beágyazásához a gyártó kis viszkozitású AH12 epoxi gyantáját T-111 térhálósítóval használtam, a keverési tömegarányuk 100:116 volt.

A dolgozat elkészítése során többféle konstrukciójú, többségében saját tervezésű és fejlesztésű elektro-szálképző berendezést használtam a minták előállítására. Ezek között szerepel hagyományos "egykapillárisos" berendezés, nanoszál fonalak előállítására is alkalmas eszköz, valamint egy saját fejlesztésű, szabadalmi eljárás alatt álló, nanoszálak termelékeny előállítását lehetővé tevő berendezés is. A PAN nanoszál anyagok folytonos üzemű előállítására a Libereci Műszaki Egyetem Nemszött Textíliák Tanszéke által fejlesztett, félüzemi Nanospider-rendszerű, nyílt folyadékfelszínű berendezését is használtam. Az oldat adagolására egy Aitecs SEP-10S Plus (Litvánia) típusú orvosi infúziós pumpát használtam. Az oldatáram 0,1-750 ml/óra között, 0,1 ml/órás osztásban állítható (20 ml-es fecskendő esetén). A nagyfeszültség előállítására minden esetben egyenáramú tápegységet alkalmaztam. A saját építésű tápegység terhelés nélküli feszültsége 24-29 kV között változtatható. Ezen kívül MA2000 NT 35/P és NT 65/P (Magyarország) típusú tápegységeket is használtam, amelyek feszültsége 10-35 kV, illetve 5-65 kV között fokozatmentesen állítható, az áramerősség 100  $\mu$ A-es osztásokban leolvasható.

A pásztázó elektronmikroszkópi (SEM) vizsgálatokat minden esetben JEOL 6380 LA (Japán) típusú berendezéssel végeztem el. Az optikai mikroszkópi vizsgálatokat Olympus BX 51M (Japán) típusú optikai mikroszkóppal végeztem. A SEM vizsgálatok alapján a szálátmérőket UTHSCSA Image Tool 3.0, valamint ImageJ 1.46 képfeldolgozó és -elemző szoftverek segítségével határoztam meg.

A szilárdsági vizsgálatokat, pl. húzóvizsgálat, hárompontos hajlítóvizsgálat, sávszakítás stb. Zwick Z005 (Németország) típusú univerzális terhelőgéppel végeztem el.

Az Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópi vizsgálatokhoz Bruker Tensor 27 (Amerikai Egyesült Államok) típusú transzmissziós spektrométert használtam, amely DTGS detektora a  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  hullámszám intervallum érzékelésére alkalmas.

A hibrid kompozitok statikus-mechanikai viselkedésének feltárására rétegek közötti nyírószilárdsági (ILSS) és 3 pontos hajlítóvizsgálatokat végeztem.

A dinamikus igénybevételek hatását Charpy ütvehajlító, és műszerezett ejtődárdás vizsgálatok elvégzésén keresztül elemeztem. A Charpy ütvehajlító vizsgálatokat DAS 8000 típusú adatgyűjtővel felszerelt Ceast Resil Impactor Junior (Olaszország) típusú berendezéssel végeztem el. Az inga becsapódási sebessége  $2,9\text{ m/s}$ , energiája  $2\text{ J}$  volt.

A műszerezett ejtődárdás vizsgálatokat Ceast Fractovis (Olaszország) típusú számítógép vezérlésű ütőmű és a hozzá tartozó DAS 8000 adatgyűjtő segítségével végeztem el. Az átlukasztásos vizsgálaton felül végeztem kisebb energiájú, ún. szubkritikus energiájú becsapódási vizsgálatot is.

A száltartalom meghatározását kiegészítő vizsgálatot tettem meg ISO 3451-1 szerint, a próbatestek  $600^\circ\text{C}$ -on, 1 órán át történő hevítésével, Nabertherm (Németország) típusú izzítókemencében.

A minták előállítására szánt oldatok viszkozitását TA Instruments AR 2000 (Amerikai Egyesült Államok) típusú rotációs viszkoziméterrel határoztam meg  $25^\circ\text{C}$ -on, mivel a szálképzések is szobahőmérsékleten történtek. A viszkozitásgörbék felvétele a szálképzési oldat optimálásának volt része.

A CNT-PAN kompozit nanoszálak előállítása során a CNT-k oldatban történő diszpergálására saját eljárást fejlesztettem ki. Ennek során az ultrahangos keveréshez Lehigh-GTS 22/125 (Németország) típusú ultrahangos berendezést használtam DBK 16P típusú generátorral és hengeres kialakítású szonotródával. A PAN szárazanyag tartalomra vonatkoztatva  $1\text{ m}\%$  és  $2\text{ m}\%$  CNT tartalmú oldatokat állítottam elő.

A nanoszálak szerkezetét röntgendiffrakciós és FTIR vizsgálatok segítségével elemeztem. Az előbbi PANalytical (Hollandia) X'pert Pro MDP röntgen diffraktométer segítségével, Cu-K $\alpha$  sugárzással ( $1,542\text{ \AA}$ ) és Ni szűrővel. Az alkalmazott feszültség  $40\text{ kV}$ , míg az áramerősség  $30\text{ mA}$  volt. A mintákat  $2^\circ$  és  $42^\circ(2\theta)$  szögtartományban vizsgáltam.

A stabilizálási program optimálása során SETARAM LabSysTG típusú termogravimétert használtam, amellyel a vizsgálatokat  $30\text{-}900^\circ\text{C}$  tartományban végeztem el,  $10^\circ\text{C}/\text{perc}$  felfűtési sebességgel, levegő atmoszférában.



Szintén a stabilizálás során lejátszódó kémiai folyamatok feltárására DSC vizsgálatokat is végeztem, szintén levegő atmoszférában. A méréseket Setaram (Franciaország) DSC 92 típusú mérőberendezéssel végeztem el 25-350°C-os hőmérséklettartományban, 5°C/perces felfűtési sebességgel. A vizsgálatokat elvégeztem N<sub>2</sub> atmoszférában is, mivel így kizárólag a ciklizáció folyamatát tudtam nyomon követni, inert közegben a dehidrogénezés nem megy végbe. Ezeket a méréseket 0-350°C közötti hőmérséklettartományban, kétszeri felfűtéssel, 10°C/perc fűtési és hűtési sebességgel végeztem el TA Instruments DSC Q2000 (Amerikai Egyesült Államok) típusú berendezéssel. A stabilizálási idő hatását izoterm DSC vizsgálatokkal vizsgáltam, szintén a TA Instruments berendezéssel.

A kifejlesztett szén nanoszálak szerkezeti vizsgálatára Raman-spektroszkópiát alkalmaztam. Egy Horiba Jobin-Yvon LabRAM Raman mikroszkópot (Franciaország) használtam, amely egy Olympus BX-40 típusú optikai mikroszkópra van felszerelve, valamint egy külső lézerdíóda forrással (785 nm hullámhossz, 80 mW teljesítmény) van összekapcsolva. Az objektív nagyítása 100x-os volt, míg a lézernyaláb átmérője mintegy 800 nm.

A saját fejlesztésű szén nanoszálakkal társított kompozitok előállítását kézi laminálással végeztem. Ezeknek az elektromos vezetőképességét 30x200 mm-es próbatesteken, 4-pontos vezetőképességi méréssel határoztam meg. A hővezetési tényezőt 80x80 mm-es próbatesteken határoztam meg forrólapos, ISO 8302 szerinti eljárással.

PA-6 és PAN vizsgálati anyagokon sávszakító vizsgálatokat végeztem a minták hosszirányában Zwick Z005 (Németország) típusú terhelőgéppel. A sávszakító próbatestek szélességét 5-6 mm-nek választottam, a hosszúságot pedig 20-25 mm-nek. PAN szálfolyam minták esetében kb. 30 mm hosszúságú darabokat vágtam ki és azokat használtam próbatestnek.

A próbatestek tömegét rendre PerkinElmer Autobalance AD-2 típusú mérlegen mértem meg, 1 µg pontossággal (20 mg méréstartományban), hosszukat pedig tolómérő segítségével 0,1 mm pontossággal.

A nanoszálak szövedékek szilárdsági-tönkremeneteli modellezése során felhasználtam a Vas-féle szálkötegcella-elméletet és a kapcsolódó szálköteg-modellező FiberSpace számítógépes programot is.

#### 4. Tézisek

1. Kimutattam, hogy szénszálerősítésű epoxi kompozitok erősítőrétegei közé átlagosan 20  $\mu\text{m}$  vastagságú poliakrilnitril nanoszálak szövetékretegek helyezésével a Charpy-féle, próbatest élén mért ütőszilárdság, a legnagyobb ütőerőhöz tartozó fajlagos energia, a szubkritikus ütés esetén elnyelt energia szignifikánsan – 5%-os szignifikancia szinten – növekedik, a laminát méretének, a tömegének és a szénszáltartalmának számottevő megváltozása nélkül. Pásztázó elektronmikroszkópi vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy ezekben a hibrid kompozitokban a nanoszálak gátolják a repedések terjedését, kiváló adhéziót alakítanak ki az epoxi mátrixszal, helyileg szívósabbá teszik az anyag törését, valamint az előállítás során részt vesznek a gyantafelszívási folyamatban [2-7].

2. Differenciális pásztázó kalorimetria és termogravimetrikus analízis segítségével bizonyítottam, hogy a poliakrilnitril nanoszálak érzékenyebbek a termikus degradációra, mint az azonos alapanyagú mikroszálak, mivel a gyűrűzáródás során a felszabaduló energia csúcsintenzitása nanoszálak esetében 75%-kal nagyobb, a várható gyűrűzáródási hőmérséklet pedig  $14^{\circ}\text{C}$ -kal közelebb van a poliakrilnitril bomlási hőmérsékletéhez. Az eltérés oka a nanoszálak mikroszálakhoz viszonyított nagyobb fajlagos felülete. 2 m% szén nanocső nanoszálakhoz történő társítása 30%-kal csökkenti a gyűrűzáródás hőeffektusának várható intenzitását és  $16^{\circ}\text{C}$ -kal az annak során jelentkező exoterm csúcs intenzitását így a nanoszálak mikroszálakhoz viszonyított degradációs érzékenysége lényegében megszüntethető. A teljes stabilizációnál a legnagyobb intenzitású exoterm csúcs értékét az alkalmazott 1, illetve 2 m% szén nanocső társítás rendre 9, illetve 17%-kal csökkentette, tehát alkalmazásuk a poliakrilnitril nanoszálak karbonizációja során technológiai előnyt jelent [7-14].

3. Differenciális pásztázó kalorimetria és Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópi és színelemző vizsgálatok alapján kimutattam, hogy poliakrilnitril nanoszálak esetében egy adott, valószínűségi változónak tekintett átalakulási hőmérsékleten kellő időt – izotermikus differenciál pásztázó kalorimetriai mérések alapján legalább 10 percet – hagyva a stabilizálási reakciók végbemenetelére, az  $50\text{-}300^{\circ}\text{C}$ -os hőmérséklet-intervallumban a konverzióarány mennyiségi leírására alkalmas a normális (Gauss) eloszlás. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópi vizsgálatokkal kimutattam, hogy a nitril csoportok felbomlása és a ciklizált szerkezet kötéseinek kialakulása arányukat tekintve megfelelő paraméterű normális eloszlásfüggvény, illetve annak komplementere szerint megy végbe [7, 8, 10, 12].

**4.** Kidolgoztam és optimaltam egy többlépcsős, pirolitikus technológiát, amellyel mind poliakrilnitril, mind 2 m% szén nanocső társítású poliakrilnitril dimetilformamidós oldatából folyamatos üzemben előállíthatók szén nanoszálak szerkezetek. Eredményeimet Raman-spektroszkópiával és pásztázó elektronmikroszkópiával igazoltam [7-12, 15].

**5.** Továbbfejlesztettem Smit és társai vízfürdős fonalképzési eljárását. Kimutattam, hogy egy segédelektroda és egy nyújtó hatású szálfolyam-megvezetés alkalmazásával a folyamatos üzemben előállított lineáris nanoszálak szálfolyamok húzómodulusza több, mint 100%-kal, a húzószilárdsága több, mint 80%-kal növekedett az eredeti technológiával előállítottakéhoz képest, aminek a segédelektroda hatására kialakult jobb hosszirányú egyenletesség, valamint a szálfolyamot nyújtó húzófeszültség miatt a szálkötegen belül kialakuló jobb száltredezetttség és szálak közötti tapadási viszonyok megváltozása az oka [4,16, 17-19].

**6.a** Kimutattam, hogy a Vas-féle szálköteg modellező eljárás, hagyományos sávszakító vizsgálatokból kiindulva, alkalmazható a nanoszálak szövetékszerkezeten belüli geometriai elhelyezkedésének, azok orientációjának (átlagos szálferdesség és annak szórása) és a közöttük lévő kapcsolatok minőségének meghatározására (ki- illetve szétcsúszó és szakadó szálak aránya). Az illesztett kötegmodell szerint a nanoszálak szerkezetek tönkremeneteli folyamata döntően a ferde illetve hullámos szálak kezdeti orientációja, majd a közöttük lévő kapcsolatok felszakadása és a szerkezet szétcsúszása révén megy végbe. A kötegmodell helyességét az eredmények pásztázó elektronmikroszkópi vizsgálatokkal való összehasonlítása támasztja alá [19-26].

**6.b** Bebizonyítottam, hogy a Vas-féle szálköteg modell segítségével az elemi nanoszálak főbb szilárdsági tulajdonságai (húzómodulusz, húzószilárdság, szakadási nyúlás stb.) a szálpaplanból kivágott mintákon végzett sávszakító vizsgálatokból meghatározhatók. A nagy pontosságú eljárás alkalmazhatóságát más kutatók speciális atomerő mikroszkóppal, hasonló alapanyagú, egyedi nanoszálakon végzett mérései támasztják alá. A nanoszálak minták esetében a szálkihhasználási tényező is meghatározható a modell segítségével [19-21].

## 5. Az értekezéshez kapcsolódó fontosabb közlemények listája

1. **Molnár K.**, Vas L.M.: Chapter 10 - Electrospun Composite Nanofibers and Polymer Composites. Bhattacharyya D., Fakirov S. (szerk.) Synthetic polymer-polymer composites. Hanser, München, 301-350 (2012).
2. **Molnár K.**, Košťáková E., Vas L.M.: Preparation of Composites Reinforced with 'In Situ' Electrospun Fibres. 14<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials (ECCM-14). Budapest, p7 (2010).
3. **Molnár K.**, Košťáková E., Mészáros L.: The effect of needleless electrospun nanofibrous interleaves on mechanical properties of CF/EP laminates. Express Polymer Letters 8: (várható megjelenés 2014), Megjelenés alatt.
4. **Molnár K.**, Vas L. M.: Az elektrosztatikus szálképzés és lehetséges kompozitipari alkalmazásai. Erősített Műanyagok 2010 Nemzetközi Balaton Konferencia, Keszthely, Magyarország, pp. 1-8. (2010).
5. Fejős M., **Molnár L.**, Karger-Kocsis J.: Epoxy/polycaprolactone systems with triple-shape memory effect: electrospun nanoweb with and without graphene versus co-continuous morphology. Materials, 6, 4489-4504 (2013).
6. Nagy Zs.K., Nyúl K., Wagner I., **Molnár K.**, Marosi Gy.: Electrospun water soluble polymer mat for ultrafast release of Donepezil HCl. Express Polymer Letters, 4, 763-772 (2010).
7. **Molnár K.**: Development of carbon nanofiber reinforced hybrid composites for aerospace applications. Szóbeli előadás, PRECARB-12 - Surface Chemistry and Performance of Carbon Materials konferencia, Budapest (2012).
8. Quero López V., Sequeiros Murciano F., Cano Pérez F., **Molnár K.**: Research activities on nano-materials and electromagnetic protection of composite aeronautical structures. ECCM 15, 15th European Conference on Composite Materials, Venecia, Olaszország. CD Proceeding, Paper ID: 709, pp 1-9 (2012).
9. **Molnár K.**, Nagy Zs.K., Vas L.M., Czigány T., Karger-Kocsis J., Marosi Gy.: Elektrosztatikus eljárás és berendezés részecskék nano- és mikroszerkezetű funkcionális bevonatának előállítására. Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala, ügyszám: P1200119 (2012).
10. **Molnár K.**, Szolnoki B., Toldy A., Vas L.M.: Thermochemical stabilization study of continuously electrospun carbon nanotube-loaded polyacrylonitrile nanofibers for high performance carbon nanofiber mass production. benyújtva a Journal of Thermal Analysis and Calorimetry folyóiratba.
11. **Molnár K.**, Szabó G., Szolnoki B., Marosi Gy., Vas L.M., Toldy A.: Effect of carbon nanotubes and carbonized electrospun nanofibers on the mechanical and conductive performance of epoxy resin composites. benyújtva a Polymers for Advanced Technologies folyóiratba.

12. **Molnár K.**, Szolnoki B., Szabéni G., Nagy Zs.K., Toldy A., Marosi Gy.: Cleansky 032. D 5.5.: Industrialization report (ipari jelentés), Resin, laminate and industrial nanoparticles concept and application. Industrialization. pp. 1-18. (2012).
13. **Molnár K.**, Košťáková E., Mészáros L.: Electrospinning of PVA/carbon nanotube composite nanofibers: the effect of processing parameters. Materials Science Forum, 589, 221-226 (2008).
14. **Molnár K.**, Mészáros L., Vas L.M.: The Effect of Electron Beam Irradiation on PA6/Epoxy Nanofibrous Laminates. In: Nanofibers for the 3rd Millenium. Prága, Csehország, pp. 82-87 (2009).
15. **Molnár K.**, Nagy Zs.K., Marosi Gy. Mészáros L.: Elektrosztatikus szálképző fej és módosított eljárás nanoszálak termelésének előállítására. Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala, ügyszám: P1200677 (2012).
16. **Molnár K.**, Mészáros L., Vas L.M.: Processing of Oriented Nanofibers by Electrospinning Method. 6. Országos Gépészeti Konferencia - Gépészet 2008: Proceedings of Sixth Conference on Mechanical Engineering. Budapest, Magyarország, pp. 1-7. Paper G-2008-J-17. (2008).
17. **Molnár K.**: Elektro-szálképzéssel előállított nanoszálak kompozitipari alkalmazásai. Magyar Textiltechnika, 61, 2-7 (2011).
18. **Molnár K.**, Vas L.M.: Development of continuous electrospun precursors for carbon fiber manufacturing. ECCM 15, 15th European Conference on Composite Materials, Velence, Olaszország. CD Proceeding, Paper ID: 568, pp 1-8 (2012).
19. Mészáros L., **Molnár K.**, Vas L.M.: The effect of the orientation on the mechanical properties of electrospun nanofibers. In: AUTEX 2009 World Textile Conference. Cesme-Izmir, Törökország, pp. 1458-1463 (2009).
20. **Molnár K.**, Vas L.M., Czigan T.: Testing and modeling the tensile process of electrospun nanofibrous structures. In: Fu S. (szerkesztő): Proceedings of The 2nd International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites. Peking, Kína, 87-90 (2010).
21. **Molnár K.**, Vas LM., Czigan T.: Determination of tensile strength of electrospun single nanofibers through modeling tensile behavior of the nanofibrous mat. Composites part B: Engineering, 43, 15-21 (2012).
22. Marianna H., Vas L.M., Péter T., Kovács A.Cs., Huszár Zs.A., Al-Gaadi B., **Molnár K.**, Cherkaoui O., Dalal M.: Fiber bundle cells based modelling of woven reinforcements. In: 13th AUTEX World Textile Conference 2013. Drezda, Németország, Paper ID:322, pp. 1-9 (2013).
23. Halász M., Vas L.M., Tamás P., Kovács A.Cs., Huszár Zs.A., Al-Gaadi B., **Molnár K.**, Cherkaoui O., Dalal M.: Analyzing the tensile behaviour of fabrics based on fibre bundle models. Proceedings of the 4th ITMC Lille Metropole Conference, Lille-Roubaix, Franciaország, pp. 123-128 (2013).

24. **Molnár K.**, Provost M., Vas L. M.: Electrospinning and characterization of polyamide nanofibrous mats. Proceedings of 3rd Aachen-Dresden International Textile Conference. Aachen, Németország, p.8. (2009).
25. **Molnár K.**, Gombos Z., Vas L.M.: Testing and Modeling the Tensile Strength Behavior of Glass Fibers, Fiber Bundles and Fiber Mat, Materials Science Forum vol. 589. 227-232 (2008).
26. **Molnár K.**, Gombos Z., Vas L.M.: Testing and Modeling of Glass Fiber Bundles and Glass Fiber Mats, Proceedings of Sixth Conference on Mechanical Engineering, ISBN 978-963-420-947-8 (2008).
27. Nagy Zs.K., Wágner I., Suhajda Á, Tobak T., Harasztos A.H., Pataki H., **Molnár K.**, Marosi Gy.: Nanofibrous solid dosage form of living bacteria prepared by electrospinning, benyújtva az Express Polymer Letters folyóiratba.
28. Nagy Zs K., Balogh A., Wagner I., Sóti P., Pataki H., **Molnár K.**, Marosi Gy.: Nanofibrous drug delivery systems for enhanced dissolution prepared by electrospinning. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 44, különszám, 152-153 (2011).
29. **Molnár K.**: Szén nanoszálak szerkezetek fejlesztése repüléstechnikai alkalmazások számára / Development of carbon nanofibrous structures for aeronautical applications. BMe Kutatói pályázat/BMe Research Grant 1. díj pályamű. Internetes megjelenés Magyar és angol nyelven.  
[http://doktori.bme.hu/bme\\_palyazat/2011/hallgato/Molnar\\_Kolos\\_en.htm](http://doktori.bme.hu/bme_palyazat/2011/hallgato/Molnar_Kolos_en.htm);  
[http://doktori.bme.hu/bme\\_palyazat/2011/hallgato/Molnar\\_Kolos\\_hu.htm](http://doktori.bme.hu/bme_palyazat/2011/hallgato/Molnar_Kolos_hu.htm); (2011).