BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

VEZETŐKÉPES POLIMER KOMPOZITOK ELEKTROMOS, MECHANIKAI ÉS MORFOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI

PhD értekezés tézisfüzete

Készítette: **Király Anett**
okleveles gépészmérnök

Témavezető: **Dr. Ronkay Ferenc**
egyetemi docens

Budapest, 2015

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetőek

1. Bevezetés

Napjainkban a hagyományos felhasználási területek mellett a polimerek különböző töltő-, adalék- és erősítőanyagok hozzáadásával újszerű műszaki célok elérésére is alkalmasak lehetnek. Egyre fontosabb kutatási terület az általában szigetelőként viselkedő polimerek elektromos vezetőképességének növelése, hiszen kis sűrűségüknek és jó korrózióállóságuknak köszönhetően számos alkalmazásban felválthatják a fémeket. Használatukkal jelentős költségcsökkenés érhető el, hiszen a hagyományos műanyagipari technológiákkal gazdaságosan vihetők sorozatgyártásba is.

Az elektromosan vezetőképes polimerek két nagy csoportja az anyagukban vezető polimerek és a töltőanyagok adalékolásával vezetőképessé tett polimer kompozitok. Mindkét csoportnak számos felhasználási területe van. Az anyagukban vezető polimerek különleges kémiai és mágneses tulajdonságaiknak köszönhetően korrózióvédő bevonatok, szenzorok, elemek, szabályozott hatóanyag-leadású rendszerek, infravörös polarizátorok, LED-ek (fénykibocsátó dióda) és radarhullámok ellen védő, álcázó bevonatok alapanyagául szolgálhatnak. A vezetőképes polimer kompozitok pedig antisztatizált alkatrészekben, önszabályozó fűtőberendezésekben, magasfeszültségű kábelek részleges kisülésének megakadályozásában, speciális szenzorokban, biológiai alkalmazásokban, elektromágneses és rádiófrekvenciás interferencia elleni védelemben, valamint tüzelőanyag-cellákban használatosak [1-6].

A vezetőképes polimerek ígéretes alkalmazási területe a tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezének anyagaként történő felhasználása. A környezetvédelem fontosságát szem előtt tartva mindinkább megnő az igény a „zöld energiára”. Egyre szélesebb körben terjed a bioetanol tüzelőanyagként történő használata, valamint, anyagi szempontokat is figyelembe véve, a különböző megújuló energiaforrások felhasználása például áramfejlesztésre, fűtésre és melegvíz készítésre. Az elektromos áram tüzelőanyag-cellákkal történő előállítása ígéretes irányzat a környezettudatos energiatermelés területén. A cellák közvetlenül elektromos áramot állítanak elő víz melléktermék képződése és hőfejlődés mellett. A berendezés egyik legfontosabb eleme a mono- és a bipoláris lemez. A bipoláris lemezek tradicionálisan fémből készültek, így biztosították a vezetőképességet és a megfelelő mechanikai tulajdonságokat, de elektrokémiai stabilitásuk nem volt kielégítő [7]. A korrózióállóság javítása érdekében a fémlemezeket bevonatokkal látták el, azonban a bevonatok elektromosan szigeteltek, a vezető tulajdonságú anyagok pedig hiányosan fedték a lemezeket, ami a szerkezet meghibásodásához vezetett. A költséges és kevés sikerrel kecsegtető bevonatkészítés helyett áttértek a lemezek szinterezett grafitból való gyártására, ám az

így készült alkatrészek törékenynek bizonyultak, ráadásul megmunkálásuk is bonyolult és költséges volt, így terelődött a figyelem végül a polimerek irányába [8].

Munkámban olyan polimer anyagok fejlesztését és vizsgálatát tűztem ki célul, amelyek a vezetőképesség növelésére alkalmas töltőanyagokat tartalmaznak. Az így kapott kompozitok tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezeinek anyagául szolgálhatnak. Célom ezen felül a vezetőképes polimer kompozitok egyedi (préselés) és sorozatgyártásra (fröccsöntés) alkalmas technológiáinak elemzése, és a különböző technológiákkal létrehozott anyagok tulajdonságainak vizsgálata. Célom továbbá a töltőanyagok mátrixra és egymásra való hatásának, valamint a kompozitok elektromos ellenállásának a környezeti hőmérséklet változásától való függésének elemzése vezetőképesség mérés, mechanikai és morfológiai vizsgálatok eredményeinek alapján.

2. A szakirodalom kritikai értékelése, kitűzött feladatok

A polimerek vezetőképességének növelése az utóbbi tíz évben egyre szélesebb körben kutatott területté vált. A témában közölt munkák nagyrészt a vezetőképes polimer kompozitok elektromos vezetőképességének minél nagyobb mértékben való növelésével és a perkolációs küszöbhöz tartozó töltőanyag tartalom minél alacsonyabb szintre való csökkentésével foglalkoznak. A hibrid: két-, három-, esetleg négyféle töltőanyagot tartalmazó rendszerekben a töltőanyagok közötti szinergikus hatás elérése a cél, hogy az egyes alkotókkal létrehozott kompozitok vezetőképességeinek összegénél nagyobb vezetőképességű anyagot kapjanak. A szinergikus hatás kialakulásának okát azonban kevesen kutatták. Az anyagok vezetőképességét főként négypontos ellenállásméréssel határozzák meg. A mérési eredményeket a töltőanyagok kompoziton belüli tömegszázalékának és térfogatszázalékának függvényében elemzik, így mivel a felhasznált töltőanyagok sűrűség adatai nem minden esetben hozzáférhetők, a különböző munkákban közölt eredmények összehasonlítása nehéz. A kompozitok töltőanyagaként leggyakrabban szén- (pl.: szénszál, grafit, korom, szén nanocső, grafén), illetve fémszármazékokat (pl.: rézpor, acélszálak), mátrixként pedig az alkalmazás környezeti hőmérsékletétől függően hőre lágyuló (alacsony hőmérsékletű: $T < 80°C$ (pl.: PP, PET) és magas hőmérsékletű: $130°C < T < 200°C$ (pl.: PPS, PES) alkalmazások) és hőre nem lágyuló polimereket használnak. A komponensek összekeverését hőre lágyuló mátrixú anyagoknál oldatos, száraz, illetve ömledékformában végzik, a próbatestek és termékek pedig a legkülönbözőbb speciális (pl.: laminálásos eljárás) és hagyományos (pl.: préselés, fröccsöntés) technológiákkal készülnek; a feldolgozás módja nagymértékben befolyásolja a kompozit elektromos tulajdonságait.

A kompozitok mechanikai tulajdonságait hajlító, húzó- és ütvehajlító vizsgálatok segítségével jellemzik, az elért eredményeket kísérő magyarázat általában nélkülözi a morfológiai vizsgálatokat, így a szerzők lehetséges magyarázatokat vonultatnak fe. A töltőanyagok feldolgozási technológiától függő eloszlásának vizsgálata főleg csak elektronmikroszkópos felvételek alapján történik, amely véleményem szerint nem a legmegfelelőbb módszer erre a célra.

Értékezésemben különböző töltőanyagok (grafit, korom, szén nanocső) felhasználásával, fröccsöntéssel és préseléssel készült hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC) vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságait kívánom elemezni. Az említettek alapján a kitűzött kutatási feladatok pontokba szedve a következők:

1. Egyféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak elemzése.
2. Többféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak meghatározása. A töltőanyagok egymásra gyakorolt hatásának elemzése.
3. Fröccsöntéssel és préseléssel készült vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak összehasonlítása, a gyártástechnológiai sajátosságok vezetőképességre gyakorolt hatásának elemzése.
4. Képelemzési módszer kidolgozása, amely segíti az elektromos és mechanikai tulajdonságok közötti összefüggések feltárását.
5. Különböző összetételű vezetőképes kompozitok elektromos tulajdonságainak hőmérsékletfüggő viselkedésének elemzése.

3. Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

A vezetőképes kompozitok mátrixaként PP homopolimert (TVK Tipplen H 949 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PP kopolimert (TVK Tipplen R 959 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PBT-t (Lanxess Pocan B 1305; sűrűség: 1,31 g/cm^3; folyóképesség 250°C-on, 2,16 kg terheléssel: 47 cm^3/10 perc) és PC-t (Bayer Apec 1695; sűrűség: 1,18 g/cm^3; folyóképesség 330°C-on, 2,16 kg terheléssel) használtam fel.

A kompozitok töltőanyagaként természetes, kristályos, lemezes szerkezetű grafitot (Carbosint Kft., fajlagos felület: 6 m^2/g; sűrűség: 2,1 g/cm^3), többfalú szén nanocsövet (Bayer

Baytubes C 150 P) és az előkísérletek alapján kiválasztott kormot (AkzoNobel Ketjenblack EC 600 JD, fajlagos felület: 1400 m^2/g; sűrűség: 1,7 g/cm^3) alkalmaztam.

Első lépésben homo PP-hez, PBT-hez és PC-hez kevertem mátrixonként azonos, de egyre növekvő térfogatarányú grafitot, kormot és szén nanocsövet. Majd, a további vezetőképesség-növelés érdekében grafittal és korommal töltött, hibrid kompozitokat hoztam létre homo PP, PBT és PC mátrix felhasználásával, mindhárom mátrix esetén azonos töltöttséggel. Az anyagösszetételek meghatározásánál állandó, 0, 40 és 60 m% grafittartalom mellett fokozatosan növeltem a koromtartalmat. Az anyagcsoportokban kialakuló trendek értékelésénél a grafit térfogatarányát (mivel a kompozitok tulajdonságait a töltőanyagok térfogataránya határozza meg) a csoportokban állandónak tekintettem, a kismértékű eltérést elhanyagoltam (a figyelembe vett térfogatarányok 40 m% grafit esetében 22,8±1 V%; 60 m% grafittartalom esetében 40,6±2 V%).

A még további eloszlásjavítás és vezetőképesség-növelés érdekében háromféle töltőanyaggal (grafit, korom, szén nanocső) töltött kompozitokat készítettem homo PP, PBT, valamint PC mátrix felhasználásával. A grafit aránya állandó, 0, 20 és 40 V% volt, míg a korom-szén nanocső (CB-MWCNT) keverék 5, illetve 10 V%-ot foglalt el az anyagösszetételekben. A korom-szén nanocső keverékben a két anyag arányát fokozatosan, 20%-onként változtattam a 100%-os nanocső tartalomtól a 100%-os koromtartalomig. PBT és PC mátrix esetében a 40 V% grafitot és 10 V% korom-szén nanocső keveréket tartalmazó kompozitok telítési problémák miatt nem voltak gyárthatók.

A fröccsöntött és préselt próbatestek összehasonlításához PP kompolimer és PBT mátrixú, 3 V% koromtartalmú, 50 V% grafittartalmú és 50 V% grafit + 3 V% koromtartalmú kompozitokat késíztettem.

A különböző anyagösszetételek keverésére egy Bradender Plastograph 50 cm^3-es gyúrókamrát használtam, a keverés minden esetben 25 fordulat/perces sebességgel, 12 percig történt, PP mátrix esetében 240°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 340°C-on. A keverés közben lehetőség nyílt a keveréshez szükséges nyomaték mérésére, ami Brabender PL2000A típusú adatgyűjtő egységgel és PL2000A mixeval programmal történt.

A próbatestek előgyártmányaként szolgáló kompozit lemezeket préseléssel és fröccsöntéssel állítottam elő. A 120 mm x 120 mm x 2 mm-es, valamint 80 mm x 80 mm x 2 mm-es lemezek préseléséhez a Collin P 200E jelű prést használtam, a préselés 160 bar nyomáson történt, PP mátrix esetében 250°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 345°C-on. A 80 mm x 80 mm x 2 mm-es fröccsöntött lemezeket Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 fröccsöntőgéppel (csigaátmérő 30 mm) gyártottam.

Elektromos vizsgálatok

A különböző összetételű kompozitok térfogati vezetőképességét Agilent 4333B, Agilent 34970A multiméter és Agilent 34901A modul segítségével mértem 2-2 lemez 2-2 pontján. A mérési elrendezés a négypontos ellenállásmérésnek megfelelően lett kialakítva, a kontaktusok egymástól 2-2 cm távolságban helyezkedtek el [9-11].

A kompozitok áramerősség-feszültég karakterisztikáját GW Insteak GPS-4303 labortáppal és Agilent 34970A multiméterrel vizsgáltam. A labortáp segítségével az áramerősséget 0,01 A lépésközzel változtattam 0,15 A-ig, a feszültségesést pedig a multiméterrel mértem.

Morfológiai vizsgálatok

Az optikai mikroszkópos vizsgálatokhoz a próbatesteket epoxi gyantába ágyaztam, majd az elkészült darabokat Buehler Beta iker polírozó berendezéssel políroztam hat lépésben. A polírozott mintákat Olympus PMG 3 típusú optikai mikroszkóppal vizsgáltam. Az így készített képeket analySIS Steel Factory 5.0 szoftver segítségével elemeztem. Első lépésben binarizáltam a képeket, majd detektáltam a töltőanyag agglomerátumokat, végül 5-5 képen meghatároztam a kialakult agglomerátumok keresztmetszetének területét és a legközelebbi szomszédos agglomerátumok keresztmetszetének egymástól mért legkisebb távolságát.

A nano méretű töltőanyagok eloszlásának meghatározásához használt elektronmikroszkópos felvételek a kompozitok kriogén (folyékony nitrogénben történő hűtés) töretfelületéről JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készültek.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályosságát és kristályosodási tulajdonságait DSC Q2000 berendezéssel vizsgáltam. A 4-6 mg-os mintákat 20-tól 250°C-ig fűtöttem 10°C/perces felfűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában, majd meghatároztam a minták kristályosságát. A töltőanyagok kristályosodási folyamatokra gyakorolt hatásának vizsgálatához a mintákat a felfűtés után 5 percig tartottam 250°C-on, majd 25°C/perces sebességgel hűtöttem le.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályos módosulatainak meghatározását nagyszögű röntgen-diffrakciós vizsgálattal végeztem, PANalytical X'pert Pro MPD diffraktométerrel, λ=1,54 *Å* hullámhosszú Cu K-α sugárzással, 40 kV feszültséggel és 30 mA árammal. A sugárzást Ni szűrő monokromizálta.

Mechanikai vizsgálatok

A hárompontos hajlító vizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 64 mm-es alátámasztással és 5 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO

178:2003 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A húzóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 40 mm-es befogási távolsággal és 10 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, összetételenként 5-5 db, 80 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatokat CEAST Resil Impactor Junior ütőművel végeztem a 2 J-os kalapács használatával, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO 179:1-2001 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db bemetszetlen, 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

Termomechanikai vizsgálatok

A kompozitok üvegesedési hőmérséklettartományát DMA Q800 berendezéssel határoztam meg, 50 mm-es támaszközű hajlító feltét segítségével, 55 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesteken, 5°C/perces felfűtési sebességgel, 20 μm amplitudóval és 1 Hz frekvenciával, PP mátrix esetében -30 és 140°C, PBT mátrix esetében 0 és 140°C, PC mátrix esetében pedig 0 és 180°C között.

A kompozitok hőtágulását szintén DMA Q800 berendezéssel mértem húzó elrendezésben, 35 mm x 6 mm x 2 mm-es próbatesteken. A húzó terhelés értéke kicsi, 0,001 N volt, így a berendezés csak a hőtágulásból adódó nyúlást regisztrálta. A hőtágulást PP mátrix esetén -20 és 130°C, PBT mátrix esetén 30 és 130°C, míg PC mátrix esetén 30 és 160°C között mértem 5°C/perces felfűtési sebességgel.

Nedvességtartalom mérés

A grafitpor nedvességtartalmát Aboni FMX HydroTracer berendezéssel mértem. A laborban a hőmérséklet 27,0°C, a páratartalom 31,9%, a minta tömege pedig 0,22 g volt.

4. Irodalomjegyzék

1. Blythe T., Bloor D.: Electrical properties of polymers. Cambridge University Press, New York (2005).
2. Stenger-Smith J. D.: Interinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. Progress in Polymer Science, **23**, 57-79 (1998).
3. Dubey N., Leclerc M.: Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **49**, 467-475 (2011).

4. Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Windle A. H.: Ultra-low percolation treshold in carbon nanotube-epoxy composites. Polymer, **44**, 5893-5899 (2003).
5. Xu X-B., Li Z-M., Yang M-B., Jiang S., Huang R.: The role of the surface microstructures of the microfibrils in an electrically conductive microfibrillar carbon black/poly(ethylene terephthalate)/polyethylene composite. Carbon, **43**, 1479-1487 (2005).
6. Dweiri R., Sahari J.: Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). Journal of Power Sources, **171**, 424-432 (2007).
7. U.S. Department of Energy (http://www.hydrogenandfuelcells.energy.gov, 2012.02.10.).
8. Cunningham B. D., Baird D. G.: Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer. Journal of Power Sources, **168**, 418-425 (2007).
9. Smits F. M.: Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. The Bell System Technical Journal, **37**, 711-718 (1958).
10. Mironov V. S., Kim J. K., Park M., Lim S., Cho W. K.: Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. Polymer Testing, **26**, 547-555 (2007).
11. Li J. C., Wang Y., Ba D. C.: Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique. Physics Procedia, **32**, 347-355 (2012).

5. Tézisek

Kutatómunkámban kristályos, természetes grafitot (szemcseméret: 16-21 µm; fajlagos felület: 6 m^2/g), kormot (szemcseméret: 0,035 µm; fajlagos felület: 1400 m^2/g) és szén nanocsövet (átmérő: 0,015 µm; fajlagos felület: 300 m^2/g) alkalmaztam töltőanyagként. A töltőanyagokat a mátrixszal gyúrókamrában kevertem össze. Eredményeimet a következő tézisekben összegzem:

1. Kimutattam, hogy a megegyező térfogatarányú grafitot (22,8 V%, illetve 40,6 V%) és kormot (0,0-8,9 V%, illetve 0,0-10,6 V%) tartalmazó, préselt hibrid, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), vezetőképes kompozitokban különböző mátrix anyagok esetén eltérő grafit eloszlás alakul ki. A különböző grafittartalmú kompozitokat összehasonlítva megállapítható:
   a) a PP mátrixú kompozitok esetében a teljes vizsgált koromtartalom tartományban, PBT mátrix esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban a hajlítószilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.
   b) a PP mátrixú kompozitok esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, a PBT mátrixú kompozitok esetében 2 és 5 V% koromtöltés között, a PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban az ütőszilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.

   Megállapítható tehát, hogy a hajlító- és ütőszilárdság töltőanyag tartalom függvényében változó trendjei nem tekinthetők mátrix függetlennek [12, 13, 19].

2. Optikai mikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy hibrid töltőanyag-tartalmú, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), préselt, vezetőképes kompozitok esetén a vizsgált töltőanyag tartományban a mátrix anyag fajtájától függetlenül statisztikailag igazolt korreláció található:
   a) a grafitot és kormot, valamint a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú, vezetőképes kompozitok hajlító rugalmassági modulusa és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között.
   b) a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó hőre lágyuló mátrixú kompozitok fajlagos vezetőképessége és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között [18-20].

3. Optikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy a préselt, grafitot, kormot és többfalú szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), hibrid kompozitok esetén a következő összefüggések figyelhetők meg az összetétel és az anyagtulajdonságok között:
   - Minél nagyobb a grafittartalom, annál nagyobb a kompozitban található grafit agglomerátumok keresztmetszetének átlagos területe.
   - A növekvő grafittartalom segíti a nanoméretű töltőanyag szemcsék eloszlatását, különösen korom esetében.
   - Nagyobb nanoméretű töltőanyag tartalom jobb grafiteloszláshoz vezet.
   - A többfalú szén nanocső nagyobb hatással van a grafit eloszlására, mint a korom.

   Az állításokat a grafitot is tartalmazó hibrid kompozitok nagyobb hajlítószilárdsága is alátámasztja [18, 20].

4. Különböző rétegvastagságokban végzett térfogati elektromos ellenállásmérésekkel bizonyítottam, hogy a fröccsöntött vezetőképes polimer kompozitokban a fröccsöntés során kialakuló mag-héj szerkezet miatt a vastagság függvényében szignifikánsan eltérő a térfogati elektromos vezetőképesség. A grafittal töltött polipropilén mátrixú kompozitokban a magréteg vezetőképessége 45%-kal nagyobb, mint a héjrétegé. A grafittal és korommal töltött polipropilén mátrixú hibrid, vezetőképes kompozitok esetén a jobb töltőanyag-eloszlás miatt a különbség csak 15%. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltam, hogy a préselt kompozitokban létrejövő homogén szerkezet miatt az elektromos vezetőképesség a vastagság mentén nem változik. A megegyező összetételű kompozitok közül a préseltek elektromos vezetőképessége 2-7-szer nagyobb, mint a fröccsöntötteké [15, 21, 22].

5. Áramerősség-feszültség jelleggörbe feltvételével bizonyítottam, hogy a hőre lágyuló mátrixú, grafittal töltött kompozitokban az ohmikus elektromos vezetési mód, a korommal töltött kompozitokban pedig a hopping vezetés és az alagúthatással megvalósuló elektromos vezetés dominál. A domináns vezetési módok sajátosságainak köszönhetően a vizsgált hőmérséklettartományban (PP mátrix: -20-130°C; PBT mátrix: 30-130°C; PC mátrix: 30-160°C) a grafittal töltött kompozitok fajlagos vezetőképessége a hőmérséklet emelkedésével csökken, viszont a korommal töltött kompozitoké a hőmérséklet emelkedésével nem

változik, mivel a hőtágulás vezetőképesség-csökkentő hatását a hopping vezetési folyamat termikus aktivációja kompenzálja [20, 23].

6. Saját közlemények listája

12. **Király A.**, Ronkay F.: Hibridtöltésű vezetőképes műanyagok vizsgálata. Műanyag és Gumi, **48**, 441-444 (2011).
13. **Király A.**, Ronkay F.: Szénalapú töltőanyagokat tartalmazó polipropilén bipoláris lemezek üzemanyagcellákhoz: kompromisszum a vezetőképesség és a feldolgozhatóság között. Műanyagipari Szemle, **8**, 75-83 (2011).
14. **Király A.**, Ronkay F.: Properties of polymer composites containing hybrid fillers. Proceedings of the eighth international conference on mechanical engineering. Budapest, 228-233 (2012).
15. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcellák bipoláris lemezének gyártástechnológia-fejlesztése. Műanyag és Gumi, **49**, 432-435 (2012).
16. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcella PET palackokkal – Műanyaghulladékból zöld energia. Élet és Tudomány, **44**, 45-47 (2012).
17. **Király A.**, Ronkay F.: Developing bipolar plates for fuel cells. Plastics Research Online, 1-3 (2013), doi: 10.2417/spepro.004938.
18. **Király A.**, Ronkay F.: Development of electrically conductive polymers. Materials Science Forum, **729**, 397-402 (2013).
19. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of filler dispersion on the electrical conductivity and mechanical properties of carbon/polypropylene composites. Polymer Composites, **34**, 1195-1203 (2013).
20. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of graphite and carbon black fillers on the processability, electrical conductivity and mechanical properties of polypropylene-based bipolar plates. Polymers and Polymer Composites, **21**, 93-100 (2013).
21. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of processing technology on the morphological, mechanical and electrical properties of conductive polymer composites. Journal of Polymer Engineering, **33**, 691-699 (2013).
22. **Király A.**, Ronkay F.: Tüzelőanyag-cellák bipoláris lemezének anyag- és gyártástechnológia-fejlesztése. Mechanoplast 2013, Miskolc, 1-6 (2013).
23. **Király A.**, Ronkay F.: Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites. Carbon (IF:6,16), benyújtva - 2015 január

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

VEZETŐKÉPES POLIMER KOMPOZITOK ELEKTROMOS, MECHANIKAI ÉS MORFOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI

PhD értekezés tézisfüzete

Készítette: **Király Anett**
okleveles gépészmérnök

Témavezető: **Dr. Ronkay Ferenc**
egyetemi docens

Budapest, 2015

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetőek

1. Bevezetés

Napjainkban a hagyományos felhasználási területek mellett a polimerek különböző töltő-, adalék- és erősítőanyagok hozzáadásával újszerű műszaki célok elérésére is alkalmasak lehetnek. Egyre fontosabb kutatási terület az általában szigetelőként viselkedő polimerek elektromos vezetőképességének növelése, hiszen kis sűrűségüknek és jó korrózióállóságuknak köszönhetően számos alkalmazásban felválthatják a fémeket. Használatukkal jelentős költségcsökkenés érhető el, hiszen a hagyományos műanyagipari technológiákkal gazdaságosan vihetők sorozatgyártásba is.

Az elektromosan vezetőképes polimerek két nagy csoportja az anyagukban vezető polimerek és a töltőanyagok adalékolásával vezetőképessé tett polimer kompozitok. Mindkét csoportnak számos felhasználási területe van. Az anyagukban vezető polimerek különleges kémiai és mágneses tulajdonságaiknak köszönhetően korrózióvédő bevonatok, szenzorok, elemek, szabályozott hatóanyag-leadású rendszerek, infravörös polarizátorok, LED-ek (fénykibocsátó dióda) és radarhullámok ellen védő, álcázó bevonatok alapanyagául szolgálhatnak. A vezetőképes polimer kompozitok pedig antisztatizált alkatrészekben, önszabályozó fűtőberendezésekben, magasfeszültségű kábelek részleges kisülésének megakadályozásában, speciális szenzorokban, biológiai alkalmazásokban, elektromágneses és rádiófrekvenciás interferencia elleni védelemben, valamint tüzelőanyag-cellákban használatosak [1-6].

A vezetőképes polimerek ígéretes alkalmazási területe a tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezének anyagaként történő felhasználása. A környezetvédelem fontosságát szem előtt tartva mindinkább megnő az igény a „zöld energiára”. Egyre szélesebb körben terjed a bioetanol tüzelőanyagként történő használata, valamint, anyagi szempontokat is figyelembe véve, a különböző megújuló energiaforrások felhasználása például áramfejlesztésre, fűtésre és melegvíz készítésre. Az elektromos áram tüzelőanyag-cellákkal történő előállítása ígéretes irányzat a környezettudatos energiatermelés területén. A cellák közvetlenül elektromos áramot állítanak elő víz melléktermék képződése és hőfejlődés mellett. A berendezés egyik legfontosabb eleme a mono- és a bipoláris lemez. A bipoláris lemezek tradicionálisan fémből készültek, így biztosították a vezetőképességet és a megfelelő mechanikai tulajdonságokat, de elektrokémiai stabilitásuk nem volt kielégítő [7]. A korrózióállóság javítása érdekében a fémlemezeket bevonatokkal látták el, azonban a bevonatok elektromosan szigeteltek, a vezető tulajdonságú anyagok pedig hiányosan fedték a lemezeket, ami a szerkezet meghibásodásához vezetett. A költséges és kevés sikerrel kecsegtető bevonatkészítés helyett áttértek a lemezek szinterezett grafitból való gyártására, ám az

így készült alkatrészek törékenynek bizonyultak, ráadásul megmunkálásuk is bonyolult és költséges volt, így terelődött a figyelem végül a polimerek irányába [8].

Munkámban olyan polimer anyagok fejlesztését és vizsgálatát tűztem ki célul, amelyek a vezetőképesség növelésére alkalmas töltőanyagokat tartalmaznak. Az így kapott kompozitok tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezeinek anyagául szolgálhatnak. Célom ezen felül a vezetőképes polimer kompozitok egyedi (préselés) és sorozatgyártásra (fröccsöntés) alkalmas technológiáinak elemzése, és a különböző technológiákkal létrehozott anyagok tulajdonságainak vizsgálata. Célom továbbá a töltőanyagok mátrixra és egymásra való hatásának, valamint a kompozitok elektromos ellenállásának a környezeti hőmérséklet változásától való függésének elemzése vezetőképesség mérés, mechanikai és morfológiai vizsgálatok eredményeinek alapján.

2. A szakirodalom kritikai értékelése, kitűzött feladatok

A polimerek vezetőképességének növelése az utóbbi tíz évben egyre szélesebb körben kutatott területté vált. A témában közölt munkák nagyrészt a vezetőképes polimer kompozitok elektromos vezetőképességének minél nagyobb mértékben való növelésével és a perkolációs küszöbhöz tartozó töltőanyag tartalom minél alacsonyabb szintre való csökkentésével foglalkoznak. A hibrid: két-, három-, esetleg négyféle töltőanyagot tartalmazó rendszerekben a töltőanyagok közötti szinergikus hatás elérése a cél, hogy az egyes alkotókkal létrehozott kompozitok vezetőképességeinek összegénél nagyobb vezetőképességű anyagot kapjanak. A szinergikus hatás kialakulásának okát azonban kevesen kutatták. Az anyagok vezetőképességét főként négypontos ellenállásméréssel határozzák meg. A mérési eredményeket a töltőanyagok kompoziton belüli tömegszázalékának és térfogatszázalékának függvényében elemzik, így mivel a felhasznált töltőanyagok sűrűség adatai nem minden esetben hozzáférhetők, a különböző munkákban közölt eredmények összehasonlítása nehéz. A kompozitok töltőanyagaként leggyakrabban szén- (pl.: szénszál, grafit, korom, szén nanocső, grafén), illetve fémszármazékokat (pl.: rézpor, acélszálak), mátrixként pedig az alkalmazás környezeti hőmérsékletétől függően hőre lágyuló (alacsony hőmérsékletű: $T < 80°C$ (pl.: PP, PET) és magas hőmérsékletű: $130°C < T < 200°C$ (pl.: PPS, PES) alkalmazások) és hőre nem lágyuló polimereket használnak. A komponensek összekeverését hőre lágyuló mátrixú anyagoknál oldatos, száraz, illetve ömledékformában végzik, a próbatestek és termékek pedig a legkülönbözőbb speciális (pl.: laminálásos eljárás) és hagyományos (pl.: préselés, fröccsöntés) technológiákkal készülnek; a feldolgozás módja nagymértékben befolyásolja a kompozit elektromos tulajdonságait.

A kompozitok mechanikai tulajdonságait hajlító, húzó- és ütvehajlító vizsgálatok segítségével jellemzik, az elért eredményeket kísérő magyarázat általában nélkülözi a morfológiai vizsgálatokat, így a szerzők lehetséges magyarázatokat vonultatnak fe. A töltőanyagok feldolgozási technológiától függő eloszlásának vizsgálata főleg csak elektronmikroszkópos felvételek alapján történik, amely véleményem szerint nem a legmegfelelőbb módszer erre a célra.

Értékezésemben különböző töltőanyagok (grafit, korom, szén nanocső) felhasználásával, fröccsöntéssel és préseléssel készült hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC) vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságait kívánom elemezni. Az említettek alapján a kitűzött kutatási feladatok pontokba szedve a következők:

1. Egyféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak elemzése.
2. Többféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak meghatározása. A töltőanyagok egymásra gyakorolt hatásának elemzése.
3. Fröccsöntéssel és préseléssel készült vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak összehasonlítása, a gyártástechnológiai sajátosságok vezetőképességre gyakorolt hatásának elemzése.
4. Képelemzési módszer kidolgozása, amely segíti az elektromos és mechanikai tulajdonságok közötti összefüggések feltárását.
5. Különböző összetételű vezetőképes kompozitok elektromos tulajdonságainak hőmérsékletfüggő viselkedésének elemzése.

3. Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

A vezetőképes kompozitok mátrixaként PP homopolimert (TVK Tipplen H 949 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PP kopolimert (TVK Tipplen R 959 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PBT-t (Lanxess Pocan B 1305; sűrűség: 1,31 g/cm^3; folyóképesség 250°C-on, 2,16 kg terheléssel: 47 cm^3/10 perc) és PC-t (Bayer Apec 1695; sűrűség: 1,18 g/cm^3; folyóképesség 330°C-on, 2,16 kg terheléssel) használtam fel.

A kompozitok töltőanyagaként természetes, kristályos, lemezes szerkezetű grafitot (Carbosint Kft., fajlagos felület: 6 m^2/g; sűrűség: 2,1 g/cm^3), többfalú szén nanocsövet (Bayer

Baytubes C 150 P) és az előkísérletek alapján kiválasztott kormot (AkzoNobel Ketjenblack EC 600 JD, fajlagos felület: 1400 m^2/g; sűrűség: 1,7 g/cm^3) alkalmaztam.

Első lépésben homo PP-hez, PBT-hez és PC-hez kevertem mátrixonként azonos, de egyre növekvő térfogatarányú grafitot, kormot és szén nanocsövet. Majd, a további vezetőképesség-növelés érdekében grafittal és korommal töltött, hibrid kompozitokat hoztam létre homo PP, PBT és PC mátrix felhasználásával, mindhárom mátrix esetén azonos töltöttséggel. Az anyagösszetételek meghatározásánál állandó, 0, 40 és 60 m% grafittartalom mellett fokozatosan növeltem a koromtartalmat. Az anyagcsoportokban kialakuló trendek értékelésénél a grafit térfogatarányát (mivel a kompozitok tulajdonságait a töltőanyagok térfogataránya határozza meg) a csoportokban állandónak tekintettem, a kismértékű eltérést elhanyagoltam (a figyelembe vett térfogatarányok 40 m% grafit esetében 22,8±1 V%; 60 m% grafittartalom esetében 40,6±2 V%).

A még további eloszlásjavítás és vezetőképesség-növelés érdekében háromféle töltőanyaggal (grafit, korom, szén nanocső) töltött kompozitokat készítettem homo PP, PBT, valamint PC mátrix felhasználásával. A grafit aránya állandó, 0, 20 és 40 V% volt, míg a korom-szén nanocső (CB-MWCNT) keverék 5, illetve 10 V%-ot foglalt el az anyagösszetételekben. A korom-szén nanocső keverékben a két anyag arányát fokozatosan, 20%-onként változtattam a 100%-os nanocső tartalomtól a 100%-os koromtartalomig. PBT és PC mátrix esetében a 40 V% grafitot és 10 V% korom-szén nanocső keveréket tartalmazó kompozitok telítési problémák miatt nem voltak gyárthatók.

A fröccsöntött és préselt próbatestek összehasonlításához PP kompolimer és PBT mátrixú, 3 V% koromtartalmú, 50 V% grafittartalmú és 50 V% grafit + 3 V% koromtartalmú kompozitokat késíztettem.

A különböző anyagösszetételek keverésére egy Bradender Plastograph 50 cm^3-es gyúrókamrát használtam, a keverés minden esetben 25 fordulat/perces sebességgel, 12 percig történt, PP mátrix esetében 240°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 340°C-on. A keverés közben lehetőség nyílt a keveréshez szükséges nyomaték mérésére, ami Brabender PL2000A típusú adatgyűjtő egységgel és PL2000A mixeval programmal történt.

A próbatestek előgyártmányaként szolgáló kompozit lemezeket préseléssel és fröccsöntéssel állítottam elő. A 120 mm x 120 mm x 2 mm-es, valamint 80 mm x 80 mm x 2 mm-es lemezek préseléséhez a Collin P 200E jelű prést használtam, a préselés 160 bar nyomáson történt, PP mátrix esetében 250°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 345°C-on. A 80 mm x 80 mm x 2 mm-es fröccsöntött lemezeket Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 fröccsöntőgéppel (csigaátmérő 30 mm) gyártottam.

Elektromos vizsgálatok

A különböző összetételű kompozitok térfogati vezetőképességét Agilent 4333B, Agilent 34970A multiméter és Agilent 34901A modul segítségével mértem 2-2 lemez 2-2 pontján. A mérési elrendezés a négypontos ellenállásmérésnek megfelelően lett kialakítva, a kontaktusok egymástól 2-2 cm távolságban helyezkedtek el [9-11].

A kompozitok áramerősség-feszültég karakterisztikáját GW Insteak GPS-4303 labortáppal és Agilent 34970A multiméterrel vizsgáltam. A labortáp segítségével az áramerősséget 0,01 A lépésközzel változtattam 0,15 A-ig, a feszültségesést pedig a multiméterrel mértem.

Morfológiai vizsgálatok

Az optikai mikroszkópos vizsgálatokhoz a próbatesteket epoxi gyantába ágyaztam, majd az elkészült darabokat Buehler Beta iker polírozó berendezéssel políroztam hat lépésben. A polírozott mintákat Olympus PMG 3 típusú optikai mikroszkóppal vizsgáltam. Az így készített képeket analySIS Steel Factory 5.0 szoftver segítségével elemeztem. Első lépésben binarizáltam a képeket, majd detektáltam a töltőanyag agglomerátumokat, végül 5-5 képen meghatároztam a kialakult agglomerátumok keresztmetszetének területét és a legközelebbi szomszédos agglomerátumok keresztmetszetének egymástól mért legkisebb távolságát.

A nano méretű töltőanyagok eloszlásának meghatározásához használt elektronmikroszkópos felvételek a kompozitok kriogén (folyékony nitrogénben történő hűtés) töretfelületéről JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készültek.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályosságát és kristályosodási tulajdonságait DSC Q2000 berendezéssel vizsgáltam. A 4-6 mg-os mintákat 20-tól 250°C-ig fűtöttem 10°C/perces felfűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában, majd meghatároztam a minták kristályosságát. A töltőanyagok kristályosodási folyamatokra gyakorolt hatásának vizsgálatához a mintákat a felfűtés után 5 percig tartottam 250°C-on, majd 25°C/perces sebességgel hűtöttem le.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályos módosulatainak meghatározását nagyszögű röntgen-diffrakciós vizsgálattal végeztem, PANalytical X'pert Pro MPD diffraktométerrel, λ=1,54 *Å* hullámhosszú Cu K-α sugárzással, 40 kV feszültséggel és 30 mA árammal. A sugárzást Ni szűrő monokromizálta.

Mechanikai vizsgálatok

A hárompontos hajlító vizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 64 mm-es alátámasztással és 5 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO

178:2003 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A húzóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 40 mm-es befogási távolsággal és 10 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, összetételenként 5-5 db, 80 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatokat CEAST Resil Impactor Junior ütőművel végeztem a 2 J-os kalapács használatával, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO 179:1-2001 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db bemetszetlen, 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

Termomechanikai vizsgálatok

A kompozitok üvegesedési hőmérséklettartományát DMA Q800 berendezéssel határoztam meg, 50 mm-es támaszközű hajlító feltét segítségével, 55 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesteken, 5°C/perces felfűtési sebességgel, 20 μm amplitudóval és 1 Hz frekvenciával, PP mátrix esetében -30 és 140°C, PBT mátrix esetében 0 és 140°C, PC mátrix esetében pedig 0 és 180°C között.

A kompozitok hőtágulását szintén DMA Q800 berendezéssel mértem húzó elrendezésben, 35 mm x 6 mm x 2 mm-es próbatesteken. A húzó terhelés értéke kicsi, 0,001 N volt, így a berendezés csak a hőtágulásból adódó nyúlást regisztrálta. A hőtágulást PP mátrix esetén -20 és 130°C, PBT mátrix esetén 30 és 130°C, míg PC mátrix esetén 30 és 160°C között mértem 5°C/perces felfűtési sebességgel.

Nedvességtartalom mérés

A grafitpor nedvességtartalmát Aboni FMX HydroTracer berendezéssel mértem. A laborban a hőmérséklet 27,0°C, a páratartalom 31,9%, a minta tömege pedig 0,22 g volt.

4. Irodalomjegyzék

1. Blythe T., Bloor D.: Electrical properties of polymers. Cambridge University Press, New York (2005).
2. Stenger-Smith J. D.: Interinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. Progress in Polymer Science, **23**, 57-79 (1998).
3. Dubey N., Leclerc M.: Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **49**, 467-475 (2011).

4. Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Windle A. H.: Ultra-low percolation treshold in carbon nanotube-epoxy composites. Polymer, **44**, 5893-5899 (2003).
5. Xu X-B., Li Z-M., Yang M-B., Jiang S., Huang R.: The role of the surface microstructures of the microfibrils in an electrically conductive microfibrillar carbon black/poly(ethylene terephthalate)/polyethylene composite. Carbon, **43**, 1479-1487 (2005).
6. Dweiri R., Sahari J.: Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). Journal of Power Sources, **171**, 424-432 (2007).
7. U.S. Department of Energy (http://www.hydrogenandfuelcells.energy.gov, 2012.02.10.).
8. Cunningham B. D., Baird D. G.: Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer. Journal of Power Sources, **168**, 418-425 (2007).
9. Smits F. M.: Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. The Bell System Technical Journal, **37**, 711-718 (1958).
10. Mironov V. S., Kim J. K., Park M., Lim S., Cho W. K.: Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. Polymer Testing, **26**, 547-555 (2007).
11. Li J. C., Wang Y., Ba D. C.: Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique. Physics Procedia, **32**, 347-355 (2012).

5. Tézisek

Kutatómunkámban kristályos, természetes grafitot (szemcseméret: 16-21 µm; fajlagos felület: 6 m^2/g), kormot (szemcseméret: 0,035 µm; fajlagos felület: 1400 m^2/g) és szén nanocsövet (átmérő: 0,015 µm; fajlagos felület: 300 m^2/g) alkalmaztam töltőanyagként. A töltőanyagokat a mátrixszal gyúrókamrában kevertem össze. Eredményeimet a következő tézisekben összegzem:

1. Kimutattam, hogy a megegyező térfogatarányú grafitot (22,8 V%, illetve 40,6 V%) és kormot (0,0-8,9 V%, illetve 0,0-10,6 V%) tartalmazó, préselt hibrid, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), vezetőképes kompozitokban különböző mátrix anyagok esetén eltérő grafit eloszlás alakul ki. A különböző grafittartalmú kompozitokat összehasonlítva megállapítható:
   a) a PP mátrixú kompozitok esetében a teljes vizsgált koromtartalom tartományban, PBT mátrix esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban a hajlítószilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.
   b) a PP mátrixú kompozitok esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, a PBT mátrixú kompozitok esetében 2 és 5 V% koromtöltés között, a PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban az ütőszilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.

   Megállapítható tehát, hogy a hajlító- és ütőszilárdság töltőanyag tartalom függvényében változó trendjei nem tekinthetők mátrix függetlennek [12, 13, 19].

2. Optikai mikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy hibrid töltőanyag-tartalmú, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), préselt, vezetőképes kompozitok esetén a vizsgált töltőanyag tartományban a mátrix anyag fajtájától függetlenül statisztikailag igazolt korreláció található:
   a) a grafitot és kormot, valamint a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú, vezetőképes kompozitok hajlító rugalmassági modulusa és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között.
   b) a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó hőre lágyuló mátrixú kompozitok fajlagos vezetőképessége és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között [18-20].

3. Optikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy a préselt, grafitot, kormot és többfalú szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), hibrid kompozitok esetén a következő összefüggések figyelhetők meg az összetétel és az anyagtulajdonságok között:
   - Minél nagyobb a grafittartalom, annál nagyobb a kompozitban található grafit agglomerátumok keresztmetszetének átlagos területe.
   - A növekvő grafittartalom segíti a nanoméretű töltőanyag szemcsék eloszlatását, különösen korom esetében.
   - Nagyobb nanoméretű töltőanyag tartalom jobb grafiteloszláshoz vezet.
   - A többfalú szén nanocső nagyobb hatással van a grafit eloszlására, mint a korom.

   Az állításokat a grafitot is tartalmazó hibrid kompozitok nagyobb hajlítószilárdsága is alátámasztja [18, 20].

4. Különböző rétegvastagságokban végzett térfogati elektromos ellenállásmérésekkel bizonyítottam, hogy a fröccsöntött vezetőképes polimer kompozitokban a fröccsöntés során kialakuló mag-héj szerkezet miatt a vastagság függvényében szignifikánsan eltérő a térfogati elektromos vezetőképesség. A grafittal töltött polipropilén mátrixú kompozitokban a magréteg vezetőképessége 45%-kal nagyobb, mint a héjrétegé. A grafittal és korommal töltött polipropilén mátrixú hibrid, vezetőképes kompozitok esetén a jobb töltőanyag-eloszlás miatt a különbség csak 15%. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltam, hogy a préselt kompozitokban létrejövő homogén szerkezet miatt az elektromos vezetőképesség a vastagság mentén nem változik. A megegyező összetételű kompozitok közül a préseltek elektromos vezetőképessége 2-7-szer nagyobb, mint a fröccsöntötteké [15, 21, 22].

5. Áramerősség-feszültség jelleggörbe feltvételével bizonyítottam, hogy a hőre lágyuló mátrixú, grafittal töltött kompozitokban az ohmikus elektromos vezetési mód, a korommal töltött kompozitokban pedig a hopping vezetés és az alagúthatással megvalósuló elektromos vezetés dominál. A domináns vezetési módok sajátosságainak köszönhetően a vizsgált hőmérséklettartományban (PP mátrix: -20-130°C; PBT mátrix: 30-130°C; PC mátrix: 30-160°C) a grafittal töltött kompozitok fajlagos vezetőképessége a hőmérséklet emelkedésével csökken, viszont a korommal töltött kompozitoké a hőmérséklet emelkedésével nem

változik, mivel a hőtágulás vezetőképesség-csökkentő hatását a hopping vezetési folyamat termikus aktivációja kompenzálja [20, 23].

6. Saját közlemények listája

12. **Király A.**, Ronkay F.: Hibridtöltésű vezetőképes műanyagok vizsgálata. Műanyag és Gumi, **48**, 441-444 (2011).
13. **Király A.**, Ronkay F.: Szénalapú töltőanyagokat tartalmazó polipropilén bipoláris lemezek üzemanyagcellákhoz: kompromisszum a vezetőképesség és a feldolgozhatóság között. Műanyagipari Szemle, **8**, 75-83 (2011).
14. **Király A.**, Ronkay F.: Properties of polymer composites containing hybrid fillers. Proceedings of the eighth international conference on mechanical engineering. Budapest, 228-233 (2012).
15. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcellák bipoláris lemezének gyártástechnológia-fejlesztése. Műanyag és Gumi, **49**, 432-435 (2012).
16. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcella PET palackokkal – Műanyaghulladékból zöld energia. Élet és Tudomány, **44**, 45-47 (2012).
17. **Király A.**, Ronkay F.: Developing bipolar plates for fuel cells. Plastics Research Online, 1-3 (2013), doi: 10.2417/spepro.004938.
18. **Király A.**, Ronkay F.: Development of electrically conductive polymers. Materials Science Forum, **729**, 397-402 (2013).
19. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of filler dispersion on the electrical conductivity and mechanical properties of carbon/polypropylene composites. Polymer Composites, **34**, 1195-1203 (2013).
20. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of graphite and carbon black fillers on the processability, electrical conductivity and mechanical properties of polypropylene-based bipolar plates. Polymers and Polymer Composites, **21**, 93-100 (2013).
21. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of processing technology on the morphological, mechanical and electrical properties of conductive polymer composites. Journal of Polymer Engineering, **33**, 691-699 (2013).
22. **Király A.**, Ronkay F.: Tüzelőanyag-cellák bipoláris lemezének anyag- és gyártástechnológia-fejlesztése. Mechanoplast 2013, Miskolc, 1-6 (2013).
23. **Király A.**, Ronkay F.: Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites. Carbon (IF:6,16), benyújtva - 2015 január

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

VEZETŐKÉPES POLIMER KOMPOZITOK ELEKTROMOS, MECHANIKAI ÉS MORFOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI

PhD értekezés tézisfüzete

Készítette: **Király Anett**
okleveles gépészmérnök

Témavezető: **Dr. Ronkay Ferenc**
egyetemi docens

Budapest, 2015

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetőek

1. Bevezetés

Napjainkban a hagyományos felhasználási területek mellett a polimerek különböző töltő-, adalék- és erősítőanyagok hozzáadásával újszerű műszaki célok elérésére is alkalmasak lehetnek. Egyre fontosabb kutatási terület az általában szigetelőként viselkedő polimerek elektromos vezetőképességének növelése, hiszen kis sűrűségüknek és jó korrózióállóságuknak köszönhetően számos alkalmazásban felválthatják a fémeket. Használatukkal jelentős költségcsökkenés érhető el, hiszen a hagyományos műanyagipari technológiákkal gazdaságosan vihetők sorozatgyártásba is.

Az elektromosan vezetőképes polimerek két nagy csoportja az anyagukban vezető polimerek és a töltőanyagok adalékolásával vezetőképessé tett polimer kompozitok. Mindkét csoportnak számos felhasználási területe van. Az anyagukban vezető polimerek különleges kémiai és mágneses tulajdonságaiknak köszönhetően korrózióvédő bevonatok, szenzorok, elemek, szabályozott hatóanyag-leadású rendszerek, infravörös polarizátorok, LED-ek (fénykibocsátó dióda) és radarhullámok ellen védő, álcázó bevonatok alapanyagául szolgálhatnak. A vezetőképes polimer kompozitok pedig antisztatizált alkatrészekben, önszabályozó fűtőberendezésekben, magasfeszültségű kábelek részleges kisülésének megakadályozásában, speciális szenzorokban, biológiai alkalmazásokban, elektromágneses és rádiófrekvenciás interferencia elleni védelemben, valamint tüzelőanyag-cellákban használatosak [1-6].

A vezetőképes polimerek ígéretes alkalmazási területe a tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezének anyagaként történő felhasználása. A környezetvédelem fontosságát szem előtt tartva mindinkább megnő az igény a „zöld energiára”. Egyre szélesebb körben terjed a bioetanol tüzelőanyagként történő használata, valamint, anyagi szempontokat is figyelembe véve, a különböző megújuló energiaforrások felhasználása például áramfejlesztésre, fűtésre és melegvíz készítésre. Az elektromos áram tüzelőanyag-cellákkal történő előállítása ígéretes irányzat a környezettudatos energiatermelés területén. A cellák közvetlenül elektromos áramot állítanak elő víz melléktermék képződése és hőfejlődés mellett. A berendezés egyik legfontosabb eleme a mono- és a bipoláris lemez. A bipoláris lemezek tradicionálisan fémből készültek, így biztosították a vezetőképességet és a megfelelő mechanikai tulajdonságokat, de elektrokémiai stabilitásuk nem volt kielégítő [7]. A korrózióállóság javítása érdekében a fémlemezeket bevonatokkal látták el, azonban a bevonatok elektromosan szigeteltek, a vezető tulajdonságú anyagok pedig hiányosan fedték a lemezeket, ami a szerkezet meghibásodásához vezetett. A költséges és kevés sikerrel kecsegtető bevonatkészítés helyett áttértek a lemezek szinterezett grafitból való gyártására, ám az

így készült alkatrészek törékenynek bizonyultak, ráadásul megmunkálásuk is bonyolult és költséges volt, így terelődött a figyelem végül a polimerek irányába [8].

Munkámban olyan polimer anyagok fejlesztését és vizsgálatát tűztem ki célul, amelyek a vezetőképesség növelésére alkalmas töltőanyagokat tartalmaznak. Az így kapott kompozitok tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezeinek anyagául szolgálhatnak. Célom ezen felül a vezetőképes polimer kompozitok egyedi (préselés) és sorozatgyártásra (fröccsöntés) alkalmas technológiáinak elemzése, és a különböző technológiákkal létrehozott anyagok tulajdonságainak vizsgálata. Célom továbbá a töltőanyagok mátrixra és egymásra való hatásának, valamint a kompozitok elektromos ellenállásának a környezeti hőmérséklet változásától való függésének elemzése vezetőképesség mérés, mechanikai és morfológiai vizsgálatok eredményeinek alapján.

2. A szakirodalom kritikai értékelése, kitűzött feladatok

A polimerek vezetőképességének növelése az utóbbi tíz évben egyre szélesebb körben kutatott területté vált. A témában közölt munkák nagyrészt a vezetőképes polimer kompozitok elektromos vezetőképességének minél nagyobb mértékben való növelésével és a perkolációs küszöbhöz tartozó töltőanyag tartalom minél alacsonyabb szintre való csökkentésével foglalkoznak. A hibrid: két-, három-, esetleg négyféle töltőanyagot tartalmazó rendszerekben a töltőanyagok közötti szinergikus hatás elérése a cél, hogy az egyes alkotókkal létrehozott kompozitok vezetőképességeinek összegénél nagyobb vezetőképességű anyagot kapjanak. A szinergikus hatás kialakulásának okát azonban kevesen kutatták. Az anyagok vezetőképességét főként négypontos ellenállásméréssel határozzák meg. A mérési eredményeket a töltőanyagok kompoziton belüli tömegszázalékának és térfogatszázalékának függvényében elemzik, így mivel a felhasznált töltőanyagok sűrűség adatai nem minden esetben hozzáférhetők, a különböző munkákban közölt eredmények összehasonlítása nehéz. A kompozitok töltőanyagaként leggyakrabban szén- (pl.: szénszál, grafit, korom, szén nanocső, grafén), illetve fémszármazékokat (pl.: rézpor, acélszálak), mátrixként pedig az alkalmazás környezeti hőmérsékletétől függően hőre lágyuló (alacsony hőmérsékletű: $T < 80°C$ (pl.: PP, PET) és magas hőmérsékletű: $130°C < T < 200°C$ (pl.: PPS, PES) alkalmazások) és hőre nem lágyuló polimereket használnak. A komponensek összekeverését hőre lágyuló mátrixú anyagoknál oldatos, száraz, illetve ömledékformában végzik, a próbatestek és termékek pedig a legkülönbözőbb speciális (pl.: laminálásos eljárás) és hagyományos (pl.: préselés, fröccsöntés) technológiákkal készülnek; a feldolgozás módja nagymértékben befolyásolja a kompozit elektromos tulajdonságait.

A kompozitok mechanikai tulajdonságait hajlító, húzó- és ütvehajlító vizsgálatok segítségével jellemzik, az elért eredményeket kísérő magyarázat általában nélkülözi a morfológiai vizsgálatokat, így a szerzők lehetséges magyarázatokat vonultatnak fe. A töltőanyagok feldolgozási technológiától függő eloszlásának vizsgálata főleg csak elektronmikroszkópos felvételek alapján történik, amely véleményem szerint nem a legmegfelelőbb módszer erre a célra.

Értékezésemben különböző töltőanyagok (grafit, korom, szén nanocső) felhasználásával, fröccsöntéssel és préseléssel készült hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC) vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságait kívánom elemezni. Az említettek alapján a kitűzött kutatási feladatok pontokba szedve a következők:

1. Egyféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak elemzése.
2. Többféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak meghatározása. A töltőanyagok egymásra gyakorolt hatásának elemzése.
3. Fröccsöntéssel és préseléssel készült vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak összehasonlítása, a gyártástechnológiai sajátosságok vezetőképességre gyakorolt hatásának elemzése.
4. Képelemzési módszer kidolgozása, amely segíti az elektromos és mechanikai tulajdonságok közötti összefüggések feltárását.
5. Különböző összetételű vezetőképes kompozitok elektromos tulajdonságainak hőmérsékletfüggő viselkedésének elemzése.

3. Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

A vezetőképes kompozitok mátrixaként PP homopolimert (TVK Tipplen H 949 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PP kopolimert (TVK Tipplen R 959 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PBT-t (Lanxess Pocan B 1305; sűrűség: 1,31 g/cm^3; folyóképesség 250°C-on, 2,16 kg terheléssel: 47 cm^3/10 perc) és PC-t (Bayer Apec 1695; sűrűség: 1,18 g/cm^3; folyóképesség 330°C-on, 2,16 kg terheléssel) használtam fel.

A kompozitok töltőanyagaként természetes, kristályos, lemezes szerkezetű grafitot (Carbosint Kft., fajlagos felület: 6 m^2/g; sűrűség: 2,1 g/cm^3), többfalú szén nanocsövet (Bayer

Baytubes C 150 P) és az előkísérletek alapján kiválasztott kormot (AkzoNobel Ketjenblack EC 600 JD, fajlagos felület: 1400 m^2/g; sűrűség: 1,7 g/cm^3) alkalmaztam.

Első lépésben homo PP-hez, PBT-hez és PC-hez kevertem mátrixonként azonos, de egyre növekvő térfogatarányú grafitot, kormot és szén nanocsövet. Majd, a további vezetőképesség-növelés érdekében grafittal és korommal töltött, hibrid kompozitokat hoztam létre homo PP, PBT és PC mátrix felhasználásával, mindhárom mátrix esetén azonos töltöttséggel. Az anyagösszetételek meghatározásánál állandó, 0, 40 és 60 m% grafittartalom mellett fokozatosan növeltem a koromtartalmat. Az anyagcsoportokban kialakuló trendek értékelésénél a grafit térfogatarányát (mivel a kompozitok tulajdonságait a töltőanyagok térfogataránya határozza meg) a csoportokban állandónak tekintettem, a kismértékű eltérést elhanyagoltam (a figyelembe vett térfogatarányok 40 m% grafit esetében 22,8±1 V%; 60 m% grafittartalom esetében 40,6±2 V%).

A még további eloszlásjavítás és vezetőképesség-növelés érdekében háromféle töltőanyaggal (grafit, korom, szén nanocső) töltött kompozitokat készítettem homo PP, PBT, valamint PC mátrix felhasználásával. A grafit aránya állandó, 0, 20 és 40 V% volt, míg a korom-szén nanocső (CB-MWCNT) keverék 5, illetve 10 V%-ot foglalt el az anyagösszetételekben. A korom-szén nanocső keverékben a két anyag arányát fokozatosan, 20%-onként változtattam a 100%-os nanocső tartalomtól a 100%-os koromtartalomig. PBT és PC mátrix esetében a 40 V% grafitot és 10 V% korom-szén nanocső keveréket tartalmazó kompozitok telítési problémák miatt nem voltak gyárthatók.

A fröccsöntött és préselt próbatestek összehasonlításához PP kompolimer és PBT mátrixú, 3 V% koromtartalmú, 50 V% grafittartalmú és 50 V% grafit + 3 V% koromtartalmú kompozitokat késíztettem.

A különböző anyagösszetételek keverésére egy Bradender Plastograph 50 cm^3-es gyúrókamrát használtam, a keverés minden esetben 25 fordulat/perces sebességgel, 12 percig történt, PP mátrix esetében 240°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 340°C-on. A keverés közben lehetőség nyílt a keveréshez szükséges nyomaték mérésére, ami Brabender PL2000A típusú adatgyűjtő egységgel és PL2000A mixeval programmal történt.

A próbatestek előgyártmányaként szolgáló kompozit lemezeket préseléssel és fröccsöntéssel állítottam elő. A 120 mm x 120 mm x 2 mm-es, valamint 80 mm x 80 mm x 2 mm-es lemezek préseléséhez a Collin P 200E jelű prést használtam, a préselés 160 bar nyomáson történt, PP mátrix esetében 250°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 345°C-on. A 80 mm x 80 mm x 2 mm-es fröccsöntött lemezeket Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 fröccsöntőgéppel (csigaátmérő 30 mm) gyártottam.

Elektromos vizsgálatok

A különböző összetételű kompozitok térfogati vezetőképességét Agilent 4333B, Agilent 34970A multiméter és Agilent 34901A modul segítségével mértem 2-2 lemez 2-2 pontján. A mérési elrendezés a négypontos ellenállásmérésnek megfelelően lett kialakítva, a kontaktusok egymástól 2-2 cm távolságban helyezkedtek el [9-11].

A kompozitok áramerősség-feszültég karakterisztikáját GW Insteak GPS-4303 labortáppal és Agilent 34970A multiméterrel vizsgáltam. A labortáp segítségével az áramerősséget 0,01 A lépésközzel változtattam 0,15 A-ig, a feszültségesést pedig a multiméterrel mértem.

Morfológiai vizsgálatok

Az optikai mikroszkópos vizsgálatokhoz a próbatesteket epoxi gyantába ágyaztam, majd az elkészült darabokat Buehler Beta iker polírozó berendezéssel políroztam hat lépésben. A polírozott mintákat Olympus PMG 3 típusú optikai mikroszkóppal vizsgáltam. Az így készített képeket analySIS Steel Factory 5.0 szoftver segítségével elemeztem. Első lépésben binarizáltam a képeket, majd detektáltam a töltőanyag agglomerátumokat, végül 5-5 képen meghatároztam a kialakult agglomerátumok keresztmetszetének területét és a legközelebbi szomszédos agglomerátumok keresztmetszetének egymástól mért legkisebb távolságát.

A nano méretű töltőanyagok eloszlásának meghatározásához használt elektronmikroszkópos felvételek a kompozitok kriogén (folyékony nitrogénben történő hűtés) töretfelületéről JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készültek.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályosságát és kristályosodási tulajdonságait DSC Q2000 berendezéssel vizsgáltam. A 4-6 mg-os mintákat 20-tól 250°C-ig fűtöttem 10°C/perces felfűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában, majd meghatároztam a minták kristályosságát. A töltőanyagok kristályosodási folyamatokra gyakorolt hatásának vizsgálatához a mintákat a felfűtés után 5 percig tartottam 250°C-on, majd 25°C/perces sebességgel hűtöttem le.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályos módosulatainak meghatározását nagyszögű röntgen-diffrakciós vizsgálattal végeztem, PANalytical X'pert Pro MPD diffraktométerrel, λ=1,54 *Å* hullámhosszú Cu K-α sugárzással, 40 kV feszültséggel és 30 mA árammal. A sugárzást Ni szűrő monokromizálta.

Mechanikai vizsgálatok

A hárompontos hajlító vizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 64 mm-es alátámasztással és 5 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO

178:2003 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A húzóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 40 mm-es befogási távolsággal és 10 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, összetételenként 5-5 db, 80 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatokat CEAST Resil Impactor Junior ütőművel végeztem a 2 J-os kalapács használatával, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO 179:1-2001 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db bemetszetlen, 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

Termomechanikai vizsgálatok

A kompozitok üvegesedési hőmérséklettartományát DMA Q800 berendezéssel határoztam meg, 50 mm-es támaszközű hajlító feltét segítségével, 55 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesteken, 5°C/perces felfűtési sebességgel, 20 μm amplitudóval és 1 Hz frekvenciával, PP mátrix esetében -30 és 140°C, PBT mátrix esetében 0 és 140°C, PC mátrix esetében pedig 0 és 180°C között.

A kompozitok hőtágulását szintén DMA Q800 berendezéssel mértem húzó elrendezésben, 35 mm x 6 mm x 2 mm-es próbatesteken. A húzó terhelés értéke kicsi, 0,001 N volt, így a berendezés csak a hőtágulásból adódó nyúlást regisztrálta. A hőtágulást PP mátrix esetén -20 és 130°C, PBT mátrix esetén 30 és 130°C, míg PC mátrix esetén 30 és 160°C között mértem 5°C/perces felfűtési sebességgel.

Nedvességtartalom mérés

A grafitpor nedvességtartalmát Aboni FMX HydroTracer berendezéssel mértem. A laborban a hőmérséklet 27,0°C, a páratartalom 31,9%, a minta tömege pedig 0,22 g volt.

4. Irodalomjegyzék

1. Blythe T., Bloor D.: Electrical properties of polymers. Cambridge University Press, New York (2005).
2. Stenger-Smith J. D.: Interinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. Progress in Polymer Science, **23**, 57-79 (1998).
3. Dubey N., Leclerc M.: Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **49**, 467-475 (2011).

4. Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Windle A. H.: Ultra-low percolation treshold in carbon nanotube-epoxy composites. Polymer, **44**, 5893-5899 (2003).
5. Xu X-B., Li Z-M., Yang M-B., Jiang S., Huang R.: The role of the surface microstructures of the microfibrils in an electrically conductive microfibrillar carbon black/poly(ethylene terephthalate)/polyethylene composite. Carbon, **43**, 1479-1487 (2005).
6. Dweiri R., Sahari J.: Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). Journal of Power Sources, **171**, 424-432 (2007).
7. U.S. Department of Energy (http://www.hydrogenandfuelcells.energy.gov, 2012.02.10.).
8. Cunningham B. D., Baird D. G.: Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer. Journal of Power Sources, **168**, 418-425 (2007).
9. Smits F. M.: Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. The Bell System Technical Journal, **37**, 711-718 (1958).
10. Mironov V. S., Kim J. K., Park M., Lim S., Cho W. K.: Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. Polymer Testing, **26**, 547-555 (2007).
11. Li J. C., Wang Y., Ba D. C.: Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique. Physics Procedia, **32**, 347-355 (2012).

5. Tézisek

Kutatómunkámban kristályos, természetes grafitot (szemcseméret: 16-21 µm; fajlagos felület: 6 m^2/g), kormot (szemcseméret: 0,035 µm; fajlagos felület: 1400 m^2/g) és szén nanocsövet (átmérő: 0,015 µm; fajlagos felület: 300 m^2/g) alkalmaztam töltőanyagként. A töltőanyagokat a mátrixszal gyúrókamrában kevertem össze. Eredményeimet a következő tézisekben összegzem:

1. Kimutattam, hogy a megegyező térfogatarányú grafitot (22,8 V%, illetve 40,6 V%) és kormot (0,0-8,9 V%, illetve 0,0-10,6 V%) tartalmazó, préselt hibrid, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), vezetőképes kompozitokban különböző mátrix anyagok esetén eltérő grafit eloszlás alakul ki. A különböző grafittartalmú kompozitokat összehasonlítva megállapítható:
   a) a PP mátrixú kompozitok esetében a teljes vizsgált koromtartalom tartományban, PBT mátrix esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban a hajlítószilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.
   b) a PP mátrixú kompozitok esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, a PBT mátrixú kompozitok esetében 2 és 5 V% koromtöltés között, a PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban az ütőszilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.

   Megállapítható tehát, hogy a hajlító- és ütőszilárdság töltőanyag tartalom függvényében változó trendjei nem tekinthetők mátrix függetlennek [12, 13, 19].

2. Optikai mikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy hibrid töltőanyag-tartalmú, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), préselt, vezetőképes kompozitok esetén a vizsgált töltőanyag tartományban a mátrix anyag fajtájától függetlenül statisztikailag igazolt korreláció található:
   a) a grafitot és kormot, valamint a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú, vezetőképes kompozitok hajlító rugalmassági modulusa és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között.
   b) a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó hőre lágyuló mátrixú kompozitok fajlagos vezetőképessége és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között [18-20].

3. Optikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy a préselt, grafitot, kormot és többfalú szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), hibrid kompozitok esetén a következő összefüggések figyelhetők meg az összetétel és az anyagtulajdonságok között:
   - Minél nagyobb a grafittartalom, annál nagyobb a kompozitban található grafit agglomerátumok keresztmetszetének átlagos területe.
   - A növekvő grafittartalom segíti a nanoméretű töltőanyag szemcsék eloszlatását, különösen korom esetében.
   - Nagyobb nanoméretű töltőanyag tartalom jobb grafiteloszláshoz vezet.
   - A többfalú szén nanocső nagyobb hatással van a grafit eloszlására, mint a korom.

   Az állításokat a grafitot is tartalmazó hibrid kompozitok nagyobb hajlítószilárdsága is alátámasztja [18, 20].

4. Különböző rétegvastagságokban végzett térfogati elektromos ellenállásmérésekkel bizonyítottam, hogy a fröccsöntött vezetőképes polimer kompozitokban a fröccsöntés során kialakuló mag-héj szerkezet miatt a vastagság függvényében szignifikánsan eltérő a térfogati elektromos vezetőképesség. A grafittal töltött polipropilén mátrixú kompozitokban a magréteg vezetőképessége 45%-kal nagyobb, mint a héjrétegé. A grafittal és korommal töltött polipropilén mátrixú hibrid, vezetőképes kompozitok esetén a jobb töltőanyag-eloszlás miatt a különbség csak 15%. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltam, hogy a préselt kompozitokban létrejövő homogén szerkezet miatt az elektromos vezetőképesség a vastagság mentén nem változik. A megegyező összetételű kompozitok közül a préseltek elektromos vezetőképessége 2-7-szer nagyobb, mint a fröccsöntötteké [15, 21, 22].

5. Áramerősség-feszültség jelleggörbe feltvételével bizonyítottam, hogy a hőre lágyuló mátrixú, grafittal töltött kompozitokban az ohmikus elektromos vezetési mód, a korommal töltött kompozitokban pedig a hopping vezetés és az alagúthatással megvalósuló elektromos vezetés dominál. A domináns vezetési módok sajátosságainak köszönhetően a vizsgált hőmérséklettartományban (PP mátrix: -20-130°C; PBT mátrix: 30-130°C; PC mátrix: 30-160°C) a grafittal töltött kompozitok fajlagos vezetőképessége a hőmérséklet emelkedésével csökken, viszont a korommal töltött kompozitoké a hőmérséklet emelkedésével nem

változik, mivel a hőtágulás vezetőképesség-csökkentő hatását a hopping vezetési folyamat termikus aktivációja kompenzálja [20, 23].

6. Saját közlemények listája

12. **Király A.**, Ronkay F.: Hibridtöltésű vezetőképes műanyagok vizsgálata. Műanyag és Gumi, **48**, 441-444 (2011).
13. **Király A.**, Ronkay F.: Szénalapú töltőanyagokat tartalmazó polipropilén bipoláris lemezek üzemanyagcellákhoz: kompromisszum a vezetőképesség és a feldolgozhatóság között. Műanyagipari Szemle, **8**, 75-83 (2011).
14. **Király A.**, Ronkay F.: Properties of polymer composites containing hybrid fillers. Proceedings of the eighth international conference on mechanical engineering. Budapest, 228-233 (2012).
15. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcellák bipoláris lemezének gyártástechnológia-fejlesztése. Műanyag és Gumi, **49**, 432-435 (2012).
16. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcella PET palackokkal – Műanyaghulladékból zöld energia. Élet és Tudomány, **44**, 45-47 (2012).
17. **Király A.**, Ronkay F.: Developing bipolar plates for fuel cells. Plastics Research Online, 1-3 (2013), doi: 10.2417/spepro.004938.
18. **Király A.**, Ronkay F.: Development of electrically conductive polymers. Materials Science Forum, **729**, 397-402 (2013).
19. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of filler dispersion on the electrical conductivity and mechanical properties of carbon/polypropylene composites. Polymer Composites, **34**, 1195-1203 (2013).
20. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of graphite and carbon black fillers on the processability, electrical conductivity and mechanical properties of polypropylene-based bipolar plates. Polymers and Polymer Composites, **21**, 93-100 (2013).
21. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of processing technology on the morphological, mechanical and electrical properties of conductive polymer composites. Journal of Polymer Engineering, **33**, 691-699 (2013).
22. **Király A.**, Ronkay F.: Tüzelőanyag-cellák bipoláris lemezének anyag- és gyártástechnológia-fejlesztése. Mechanoplast 2013, Miskolc, 1-6 (2013).
23. **Király A.**, Ronkay F.: Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites. Carbon (IF:6,16), benyújtva - 2015 január

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

VEZETŐKÉPES POLIMER KOMPOZITOK ELEKTROMOS, MECHANIKAI ÉS MORFOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI

PhD értekezés tézisfüzete

Készítette: **Király Anett**
okleveles gépészmérnök

Témavezető: **Dr. Ronkay Ferenc**
egyetemi docens

Budapest, 2015

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetőek

1. Bevezetés

Napjainkban a hagyományos felhasználási területek mellett a polimerek különböző töltő-, adalék- és erősítőanyagok hozzáadásával újszerű műszaki célok elérésére is alkalmasak lehetnek. Egyre fontosabb kutatási terület az általában szigetelőként viselkedő polimerek elektromos vezetőképességének növelése, hiszen kis sűrűségüknek és jó korrózióállóságuknak köszönhetően számos alkalmazásban felválthatják a fémeket. Használatukkal jelentős költségcsökkenés érhető el, hiszen a hagyományos műanyagipari technológiákkal gazdaságosan vihetők sorozatgyártásba is.

Az elektromosan vezetőképes polimerek két nagy csoportja az anyagukban vezető polimerek és a töltőanyagok adalékolásával vezetőképessé tett polimer kompozitok. Mindkét csoportnak számos felhasználási területe van. Az anyagukban vezető polimerek különleges kémiai és mágneses tulajdonságaiknak köszönhetően korrózióvédő bevonatok, szenzorok, elemek, szabályozott hatóanyag-leadású rendszerek, infravörös polarizátorok, LED-ek (fénykibocsátó dióda) és radarhullámok ellen védő, álcázó bevonatok alapanyagául szolgálhatnak. A vezetőképes polimer kompozitok pedig antisztatizált alkatrészekben, önszabályozó fűtőberendezésekben, magasfeszültségű kábelek részleges kisülésének megakadályozásában, speciális szenzorokban, biológiai alkalmazásokban, elektromágneses és rádiófrekvenciás interferencia elleni védelemben, valamint tüzelőanyag-cellákban használatosak [1-6].

A vezetőképes polimerek ígéretes alkalmazási területe a tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezének anyagaként történő felhasználása. A környezetvédelem fontosságát szem előtt tartva mindinkább megnő az igény a „zöld energiára”. Egyre szélesebb körben terjed a bioetanol tüzelőanyagként történő használata, valamint, anyagi szempontokat is figyelembe véve, a különböző megújuló energiaforrások felhasználása például áramfejlesztésre, fűtésre és melegvíz készítésre. Az elektromos áram tüzelőanyag-cellákkal történő előállítása ígéretes irányzat a környezettudatos energiatermelés területén. A cellák közvetlenül elektromos áramot állítanak elő víz melléktermék képződése és hőfejlődés mellett. A berendezés egyik legfontosabb eleme a mono- és a bipoláris lemez. A bipoláris lemezek tradicionálisan fémből készültek, így biztosították a vezetőképességet és a megfelelő mechanikai tulajdonságokat, de elektrokémiai stabilitásuk nem volt kielégítő [7]. A korrózióállóság javítása érdekében a fémlemezeket bevonatokkal látták el, azonban a bevonatok elektromosan szigeteltek, a vezető tulajdonságú anyagok pedig hiányosan fedték a lemezeket, ami a szerkezet meghibásodásához vezetett. A költséges és kevés sikerrel kecsegtető bevonatkészítés helyett áttértek a lemezek szinterezett grafitból való gyártására, ám az

így készült alkatrészek törékenynek bizonyultak, ráadásul megmunkálásuk is bonyolult és költséges volt, így terelődött a figyelem végül a polimerek irányába [8].

Munkámban olyan polimer anyagok fejlesztését és vizsgálatát tűztem ki célul, amelyek a vezetőképesség növelésére alkalmas töltőanyagokat tartalmaznak. Az így kapott kompozitok tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezeinek anyagául szolgálhatnak. Célom ezen felül a vezetőképes polimer kompozitok egyedi (préselés) és sorozatgyártásra (fröccsöntés) alkalmas technológiáinak elemzése, és a különböző technológiákkal létrehozott anyagok tulajdonságainak vizsgálata. Célom továbbá a töltőanyagok mátrixra és egymásra való hatásának, valamint a kompozitok elektromos ellenállásának a környezeti hőmérséklet változásától való függésének elemzése vezetőképesség mérés, mechanikai és morfológiai vizsgálatok eredményeinek alapján.

2. A szakirodalom kritikai értékelése, kitűzött feladatok

A polimerek vezetőképességének növelése az utóbbi tíz évben egyre szélesebb körben kutatott területté vált. A témában közölt munkák nagyrészt a vezetőképes polimer kompozitok elektromos vezetőképességének minél nagyobb mértékben való növelésével és a perkolációs küszöbhöz tartozó töltőanyag tartalom minél alacsonyabb szintre való csökkentésével foglalkoznak. A hibrid: két-, három-, esetleg négyféle töltőanyagot tartalmazó rendszerekben a töltőanyagok közötti szinergikus hatás elérése a cél, hogy az egyes alkotókkal létrehozott kompozitok vezetőképességeinek összegénél nagyobb vezetőképességű anyagot kapjanak. A szinergikus hatás kialakulásának okát azonban kevesen kutatták. Az anyagok vezetőképességét főként négypontos ellenállásméréssel határozzák meg. A mérési eredményeket a töltőanyagok kompoziton belüli tömegszázalékának és térfogatszázalékának függvényében elemzik, így mivel a felhasznált töltőanyagok sűrűség adatai nem minden esetben hozzáférhetők, a különböző munkákban közölt eredmények összehasonlítása nehéz. A kompozitok töltőanyagaként leggyakrabban szén- (pl.: szénszál, grafit, korom, szén nanocső, grafén), illetve fémszármazékokat (pl.: rézpor, acélszálak), mátrixként pedig az alkalmazás környezeti hőmérsékletétől függően hőre lágyuló (alacsony hőmérsékletű: $T < 80°C$ (pl.: PP, PET) és magas hőmérsékletű: $130°C < T < 200°C$ (pl.: PPS, PES) alkalmazások) és hőre nem lágyuló polimereket használnak. A komponensek összekeverését hőre lágyuló mátrixú anyagoknál oldatos, száraz, illetve ömledékformában végzik, a próbatestek és termékek pedig a legkülönbözőbb speciális (pl.: laminálásos eljárás) és hagyományos (pl.: préselés, fröccsöntés) technológiákkal készülnek; a feldolgozás módja nagymértékben befolyásolja a kompozit elektromos tulajdonságait.

A kompozitok mechanikai tulajdonságait hajlító, húzó- és ütvehajlító vizsgálatok segítségével jellemzik, az elért eredményeket kísérő magyarázat általában nélkülözi a morfológiai vizsgálatokat, így a szerzők lehetséges magyarázatokat vonultatnak fe. A töltőanyagok feldolgozási technológiától függő eloszlásának vizsgálata főleg csak elektronmikroszkópos felvételek alapján történik, amely véleményem szerint nem a legmegfelelőbb módszer erre a célra.

Értékezésemben különböző töltőanyagok (grafit, korom, szén nanocső) felhasználásával, fröccsöntéssel és préseléssel készült hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC) vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságait kívánom elemezni. Az említettek alapján a kitűzött kutatási feladatok pontokba szedve a következők:

1. Egyféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak elemzése.
2. Többféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak meghatározása. A töltőanyagok egymásra gyakorolt hatásának elemzése.
3. Fröccsöntéssel és préseléssel készült vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak összehasonlítása, a gyártástechnológiai sajátosságok vezetőképességre gyakorolt hatásának elemzése.
4. Képelemzési módszer kidolgozása, amely segíti az elektromos és mechanikai tulajdonságok közötti összefüggések feltárását.
5. Különböző összetételű vezetőképes kompozitok elektromos tulajdonságainak hőmérsékletfüggő viselkedésének elemzése.

3. Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

A vezetőképes kompozitok mátrixaként PP homopolimert (TVK Tipplen H 949 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PP kopolimert (TVK Tipplen R 959 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PBT-t (Lanxess Pocan B 1305; sűrűség: 1,31 g/cm^3; folyóképesség 250°C-on, 2,16 kg terheléssel: 47 cm^3/10 perc) és PC-t (Bayer Apec 1695; sűrűség: 1,18 g/cm^3; folyóképesség 330°C-on, 2,16 kg terheléssel) használtam fel.

A kompozitok töltőanyagaként természetes, kristályos, lemezes szerkezetű grafitot (Carbosint Kft., fajlagos felület: 6 m^2/g; sűrűség: 2,1 g/cm^3), többfalú szén nanocsövet (Bayer

Baytubes C 150 P) és az előkísérletek alapján kiválasztott kormot (AkzoNobel Ketjenblack EC 600 JD, fajlagos felület: 1400 m^2/g; sűrűség: 1,7 g/cm^3) alkalmaztam.

Első lépésben homo PP-hez, PBT-hez és PC-hez kevertem mátrixonként azonos, de egyre növekvő térfogatarányú grafitot, kormot és szén nanocsövet. Majd, a további vezetőképesség-növelés érdekében grafittal és korommal töltött, hibrid kompozitokat hoztam létre homo PP, PBT és PC mátrix felhasználásával, mindhárom mátrix esetén azonos töltöttséggel. Az anyagösszetételek meghatározásánál állandó, 0, 40 és 60 m% grafittartalom mellett fokozatosan növeltem a koromtartalmat. Az anyagcsoportokban kialakuló trendek értékelésénél a grafit térfogatarányát (mivel a kompozitok tulajdonságait a töltőanyagok térfogataránya határozza meg) a csoportokban állandónak tekintettem, a kismértékű eltérést elhanyagoltam (a figyelembe vett térfogatarányok 40 m% grafit esetében 22,8±1 V%; 60 m% grafittartalom esetében 40,6±2 V%).

A még további eloszlásjavítás és vezetőképesség-növelés érdekében háromféle töltőanyaggal (grafit, korom, szén nanocső) töltött kompozitokat készítettem homo PP, PBT, valamint PC mátrix felhasználásával. A grafit aránya állandó, 0, 20 és 40 V% volt, míg a korom-szén nanocső (CB-MWCNT) keverék 5, illetve 10 V%-ot foglalt el az anyagösszetételekben. A korom-szén nanocső keverékben a két anyag arányát fokozatosan, 20%-onként változtattam a 100%-os nanocső tartalomtól a 100%-os koromtartalomig. PBT és PC mátrix esetében a 40 V% grafitot és 10 V% korom-szén nanocső keveréket tartalmazó kompozitok telítési problémák miatt nem voltak gyárthatók.

A fröccsöntött és préselt próbatestek összehasonlításához PP kompolimer és PBT mátrixú, 3 V% koromtartalmú, 50 V% grafittartalmú és 50 V% grafit + 3 V% koromtartalmú kompozitokat késíztettem.

A különböző anyagösszetételek keverésére egy Bradender Plastograph 50 cm^3-es gyúrókamrát használtam, a keverés minden esetben 25 fordulat/perces sebességgel, 12 percig történt, PP mátrix esetében 240°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 340°C-on. A keverés közben lehetőség nyílt a keveréshez szükséges nyomaték mérésére, ami Brabender PL2000A típusú adatgyűjtő egységgel és PL2000A mixeval programmal történt.

A próbatestek előgyártmányaként szolgáló kompozit lemezeket préseléssel és fröccsöntéssel állítottam elő. A 120 mm x 120 mm x 2 mm-es, valamint 80 mm x 80 mm x 2 mm-es lemezek préseléséhez a Collin P 200E jelű prést használtam, a préselés 160 bar nyomáson történt, PP mátrix esetében 250°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 345°C-on. A 80 mm x 80 mm x 2 mm-es fröccsöntött lemezeket Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 fröccsöntőgéppel (csigaátmérő 30 mm) gyártottam.

Elektromos vizsgálatok

A különböző összetételű kompozitok térfogati vezetőképességét Agilent 4333B, Agilent 34970A multiméter és Agilent 34901A modul segítségével mértem 2-2 lemez 2-2 pontján. A mérési elrendezés a négypontos ellenállásmérésnek megfelelően lett kialakítva, a kontaktusok egymástól 2-2 cm távolságban helyezkedtek el [9-11].

A kompozitok áramerősség-feszültég karakterisztikáját GW Insteak GPS-4303 labortáppal és Agilent 34970A multiméterrel vizsgáltam. A labortáp segítségével az áramerősséget 0,01 A lépésközzel változtattam 0,15 A-ig, a feszültségesést pedig a multiméterrel mértem.

Morfológiai vizsgálatok

Az optikai mikroszkópos vizsgálatokhoz a próbatesteket epoxi gyantába ágyaztam, majd az elkészült darabokat Buehler Beta iker polírozó berendezéssel políroztam hat lépésben. A polírozott mintákat Olympus PMG 3 típusú optikai mikroszkóppal vizsgáltam. Az így készített képeket analySIS Steel Factory 5.0 szoftver segítségével elemeztem. Első lépésben binarizáltam a képeket, majd detektáltam a töltőanyag agglomerátumokat, végül 5-5 képen meghatároztam a kialakult agglomerátumok keresztmetszetének területét és a legközelebbi szomszédos agglomerátumok keresztmetszetének egymástól mért legkisebb távolságát.

A nano méretű töltőanyagok eloszlásának meghatározásához használt elektronmikroszkópos felvételek a kompozitok kriogén (folyékony nitrogénben történő hűtés) töretfelületéről JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készültek.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályosságát és kristályosodási tulajdonságait DSC Q2000 berendezéssel vizsgáltam. A 4-6 mg-os mintákat 20-tól 250°C-ig fűtöttem 10°C/perces felfűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában, majd meghatároztam a minták kristályosságát. A töltőanyagok kristályosodási folyamatokra gyakorolt hatásának vizsgálatához a mintákat a felfűtés után 5 percig tartottam 250°C-on, majd 25°C/perces sebességgel hűtöttem le.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályos módosulatainak meghatározását nagyszögű röntgen-diffrakciós vizsgálattal végeztem, PANalytical X'pert Pro MPD diffraktométerrel, λ=1,54 *Å* hullámhosszú Cu K-α sugárzással, 40 kV feszültséggel és 30 mA árammal. A sugárzást Ni szűrő monokromizálta.

Mechanikai vizsgálatok

A hárompontos hajlító vizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 64 mm-es alátámasztással és 5 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO

178:2003 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A húzóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 40 mm-es befogási távolsággal és 10 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, összetételenként 5-5 db, 80 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatokat CEAST Resil Impactor Junior ütőművel végeztem a 2 J-os kalapács használatával, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO 179:1-2001 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db bemetszetlen, 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

Termomechanikai vizsgálatok

A kompozitok üvegesedési hőmérséklettartományát DMA Q800 berendezéssel határoztam meg, 50 mm-es támaszközű hajlító feltét segítségével, 55 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesteken, 5°C/perces felfűtési sebességgel, 20 μm amplitudóval és 1 Hz frekvenciával, PP mátrix esetében -30 és 140°C, PBT mátrix esetében 0 és 140°C, PC mátrix esetében pedig 0 és 180°C között.

A kompozitok hőtágulását szintén DMA Q800 berendezéssel mértem húzó elrendezésben, 35 mm x 6 mm x 2 mm-es próbatesteken. A húzó terhelés értéke kicsi, 0,001 N volt, így a berendezés csak a hőtágulásból adódó nyúlást regisztrálta. A hőtágulást PP mátrix esetén -20 és 130°C, PBT mátrix esetén 30 és 130°C, míg PC mátrix esetén 30 és 160°C között mértem 5°C/perces felfűtési sebességgel.

Nedvességtartalom mérés

A grafitpor nedvességtartalmát Aboni FMX HydroTracer berendezéssel mértem. A laborban a hőmérséklet 27,0°C, a páratartalom 31,9%, a minta tömege pedig 0,22 g volt.

4. Irodalomjegyzék

1. Blythe T., Bloor D.: Electrical properties of polymers. Cambridge University Press, New York (2005).
2. Stenger-Smith J. D.: Interinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. Progress in Polymer Science, **23**, 57-79 (1998).
3. Dubey N., Leclerc M.: Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **49**, 467-475 (2011).

4. Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Windle A. H.: Ultra-low percolation treshold in carbon nanotube-epoxy composites. Polymer, **44**, 5893-5899 (2003).
5. Xu X-B., Li Z-M., Yang M-B., Jiang S., Huang R.: The role of the surface microstructures of the microfibrils in an electrically conductive microfibrillar carbon black/poly(ethylene terephthalate)/polyethylene composite. Carbon, **43**, 1479-1487 (2005).
6. Dweiri R., Sahari J.: Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). Journal of Power Sources, **171**, 424-432 (2007).
7. U.S. Department of Energy (http://www.hydrogenandfuelcells.energy.gov, 2012.02.10.).
8. Cunningham B. D., Baird D. G.: Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer. Journal of Power Sources, **168**, 418-425 (2007).
9. Smits F. M.: Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. The Bell System Technical Journal, **37**, 711-718 (1958).
10. Mironov V. S., Kim J. K., Park M., Lim S., Cho W. K.: Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. Polymer Testing, **26**, 547-555 (2007).
11. Li J. C., Wang Y., Ba D. C.: Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique. Physics Procedia, **32**, 347-355 (2012).

5. Tézisek

Kutatómunkámban kristályos, természetes grafitot (szemcseméret: 16-21 µm; fajlagos felület: 6 m^2/g), kormot (szemcseméret: 0,035 µm; fajlagos felület: 1400 m^2/g) és szén nanocsövet (átmérő: 0,015 µm; fajlagos felület: 300 m^2/g) alkalmaztam töltőanyagként. A töltőanyagokat a mátrixszal gyúrókamrában kevertem össze. Eredményeimet a következő tézisekben összegzem:

1. Kimutattam, hogy a megegyező térfogatarányú grafitot (22,8 V%, illetve 40,6 V%) és kormot (0,0-8,9 V%, illetve 0,0-10,6 V%) tartalmazó, préselt hibrid, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), vezetőképes kompozitokban különböző mátrix anyagok esetén eltérő grafit eloszlás alakul ki. A különböző grafittartalmú kompozitokat összehasonlítva megállapítható:
   a) a PP mátrixú kompozitok esetében a teljes vizsgált koromtartalom tartományban, PBT mátrix esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban a hajlítószilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.
   b) a PP mátrixú kompozitok esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, a PBT mátrixú kompozitok esetében 2 és 5 V% koromtöltés között, a PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban az ütőszilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.

   Megállapítható tehát, hogy a hajlító- és ütőszilárdság töltőanyag tartalom függvényében változó trendjei nem tekinthetők mátrix függetlennek [12, 13, 19].

2. Optikai mikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy hibrid töltőanyag-tartalmú, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), préselt, vezetőképes kompozitok esetén a vizsgált töltőanyag tartományban a mátrix anyag fajtájától függetlenül statisztikailag igazolt korreláció található:
   a) a grafitot és kormot, valamint a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú, vezetőképes kompozitok hajlító rugalmassági modulusa és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között.
   b) a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó hőre lágyuló mátrixú kompozitok fajlagos vezetőképessége és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között [18-20].

3. Optikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy a préselt, grafitot, kormot és többfalú szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), hibrid kompozitok esetén a következő összefüggések figyelhetők meg az összetétel és az anyagtulajdonságok között:
   - Minél nagyobb a grafittartalom, annál nagyobb a kompozitban található grafit agglomerátumok keresztmetszetének átlagos területe.
   - A növekvő grafittartalom segíti a nanoméretű töltőanyag szemcsék eloszlatását, különösen korom esetében.
   - Nagyobb nanoméretű töltőanyag tartalom jobb grafiteloszláshoz vezet.
   - A többfalú szén nanocső nagyobb hatással van a grafit eloszlására, mint a korom.

   Az állításokat a grafitot is tartalmazó hibrid kompozitok nagyobb hajlítószilárdsága is alátámasztja [18, 20].

4. Különböző rétegvastagságokban végzett térfogati elektromos ellenállásmérésekkel bizonyítottam, hogy a fröccsöntött vezetőképes polimer kompozitokban a fröccsöntés során kialakuló mag-héj szerkezet miatt a vastagság függvényében szignifikánsan eltérő a térfogati elektromos vezetőképesség. A grafittal töltött polipropilén mátrixú kompozitokban a magréteg vezetőképessége 45%-kal nagyobb, mint a héjrétegé. A grafittal és korommal töltött polipropilén mátrixú hibrid, vezetőképes kompozitok esetén a jobb töltőanyag-eloszlás miatt a különbség csak 15%. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltam, hogy a préselt kompozitokban létrejövő homogén szerkezet miatt az elektromos vezetőképesség a vastagság mentén nem változik. A megegyező összetételű kompozitok közül a préseltek elektromos vezetőképessége 2-7-szer nagyobb, mint a fröccsöntötteké [15, 21, 22].

5. Áramerősség-feszültség jelleggörbe feltvételével bizonyítottam, hogy a hőre lágyuló mátrixú, grafittal töltött kompozitokban az ohmikus elektromos vezetési mód, a korommal töltött kompozitokban pedig a hopping vezetés és az alagúthatással megvalósuló elektromos vezetés dominál. A domináns vezetési módok sajátosságainak köszönhetően a vizsgált hőmérséklettartományban (PP mátrix: -20-130°C; PBT mátrix: 30-130°C; PC mátrix: 30-160°C) a grafittal töltött kompozitok fajlagos vezetőképessége a hőmérséklet emelkedésével csökken, viszont a korommal töltött kompozitoké a hőmérséklet emelkedésével nem

változik, mivel a hőtágulás vezetőképesség-csökkentő hatását a hopping vezetési folyamat termikus aktivációja kompenzálja [20, 23].

6. Saját közlemények listája

12. **Király A.**, Ronkay F.: Hibridtöltésű vezetőképes műanyagok vizsgálata. Műanyag és Gumi, **48**, 441-444 (2011).
13. **Király A.**, Ronkay F.: Szénalapú töltőanyagokat tartalmazó polipropilén bipoláris lemezek üzemanyagcellákhoz: kompromisszum a vezetőképesség és a feldolgozhatóság között. Műanyagipari Szemle, **8**, 75-83 (2011).
14. **Király A.**, Ronkay F.: Properties of polymer composites containing hybrid fillers. Proceedings of the eighth international conference on mechanical engineering. Budapest, 228-233 (2012).
15. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcellák bipoláris lemezének gyártástechnológia-fejlesztése. Műanyag és Gumi, **49**, 432-435 (2012).
16. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcella PET palackokkal – Műanyaghulladékból zöld energia. Élet és Tudomány, **44**, 45-47 (2012).
17. **Király A.**, Ronkay F.: Developing bipolar plates for fuel cells. Plastics Research Online, 1-3 (2013), doi: 10.2417/spepro.004938.
18. **Király A.**, Ronkay F.: Development of electrically conductive polymers. Materials Science Forum, **729**, 397-402 (2013).
19. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of filler dispersion on the electrical conductivity and mechanical properties of carbon/polypropylene composites. Polymer Composites, **34**, 1195-1203 (2013).
20. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of graphite and carbon black fillers on the processability, electrical conductivity and mechanical properties of polypropylene-based bipolar plates. Polymers and Polymer Composites, **21**, 93-100 (2013).
21. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of processing technology on the morphological, mechanical and electrical properties of conductive polymer composites. Journal of Polymer Engineering, **33**, 691-699 (2013).
22. **Király A.**, Ronkay F.: Tüzelőanyag-cellák bipoláris lemezének anyag- és gyártástechnológia-fejlesztése. Mechanoplast 2013, Miskolc, 1-6 (2013).
23. **Király A.**, Ronkay F.: Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites. Carbon (IF:6,16), benyújtva - 2015 január

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

VEZETŐKÉPES POLIMER KOMPOZITOK ELEKTROMOS, MECHANIKAI ÉS MORFOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI

PhD értekezés tézisfüzete

Készítette: **Király Anett**
okleveles gépészmérnök

Témavezető: **Dr. Ronkay Ferenc**
egyetemi docens

Budapest, 2015

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetőek

1. Bevezetés

Napjainkban a hagyományos felhasználási területek mellett a polimerek különböző töltő-, adalék- és erősítőanyagok hozzáadásával újszerű műszaki célok elérésére is alkalmasak lehetnek. Egyre fontosabb kutatási terület az általában szigetelőként viselkedő polimerek elektromos vezetőképességének növelése, hiszen kis sűrűségüknek és jó korrózióállóságuknak köszönhetően számos alkalmazásban felválthatják a fémeket. Használatukkal jelentős költségcsökkenés érhető el, hiszen a hagyományos műanyagipari technológiákkal gazdaságosan vihetők sorozatgyártásba is.

Az elektromosan vezetőképes polimerek két nagy csoportja az anyagukban vezető polimerek és a töltőanyagok adalékolásával vezetőképessé tett polimer kompozitok. Mindkét csoportnak számos felhasználási területe van. Az anyagukban vezető polimerek különleges kémiai és mágneses tulajdonságaiknak köszönhetően korrózióvédő bevonatok, szenzorok, elemek, szabályozott hatóanyag-leadású rendszerek, infravörös polarizátorok, LED-ek (fénykibocsátó dióda) és radarhullámok ellen védő, álcázó bevonatok alapanyagául szolgálhatnak. A vezetőképes polimer kompozitok pedig antisztatizált alkatrészekben, önszabályozó fűtőberendezésekben, magasfeszültségű kábelek részleges kisülésének megakadályozásában, speciális szenzorokban, biológiai alkalmazásokban, elektromágneses és rádiófrekvenciás interferencia elleni védelemben, valamint tüzelőanyag-cellákban használatosak [1-6].

A vezetőképes polimerek ígéretes alkalmazási területe a tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezének anyagaként történő felhasználása. A környezetvédelem fontosságát szem előtt tartva mindinkább megnő az igény a „zöld energiára”. Egyre szélesebb körben terjed a bioetanol tüzelőanyagként történő használata, valamint, anyagi szempontokat is figyelembe véve, a különböző megújuló energiaforrások felhasználása például áramfejlesztésre, fűtésre és melegvíz készítésre. Az elektromos áram tüzelőanyag-cellákkal történő előállítása ígéretes irányzat a környezettudatos energiatermelés területén. A cellák közvetlenül elektromos áramot állítanak elő víz melléktermék képződése és hőfejlődés mellett. A berendezés egyik legfontosabb eleme a mono- és a bipoláris lemez. A bipoláris lemezek tradicionálisan fémből készültek, így biztosították a vezetőképességet és a megfelelő mechanikai tulajdonságokat, de elektrokémiai stabilitásuk nem volt kielégítő [7]. A korrózióállóság javítása érdekében a fémlemezeket bevonatokkal látták el, azonban a bevonatok elektromosan szigeteltek, a vezető tulajdonságú anyagok pedig hiányosan fedték a lemezeket, ami a szerkezet meghibásodásához vezetett. A költséges és kevés sikerrel kecsegtető bevonatkészítés helyett áttértek a lemezek szinterezett grafitból való gyártására, ám az

így készült alkatrészek törékenynek bizonyultak, ráadásul megmunkálásuk is bonyolult és költséges volt, így terelődött a figyelem végül a polimerek irányába [8].

Munkámban olyan polimer anyagok fejlesztését és vizsgálatát tűztem ki célul, amelyek a vezetőképesség növelésére alkalmas töltőanyagokat tartalmaznak. Az így kapott kompozitok tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezeinek anyagául szolgálhatnak. Célom ezen felül a vezetőképes polimer kompozitok egyedi (préselés) és sorozatgyártásra (fröccsöntés) alkalmas technológiáinak elemzése, és a különböző technológiákkal létrehozott anyagok tulajdonságainak vizsgálata. Célom továbbá a töltőanyagok mátrixra és egymásra való hatásának, valamint a kompozitok elektromos ellenállásának a környezeti hőmérséklet változásától való függésének elemzése vezetőképesség mérés, mechanikai és morfológiai vizsgálatok eredményeinek alapján.

2. A szakirodalom kritikai értékelése, kitűzött feladatok

A polimerek vezetőképességének növelése az utóbbi tíz évben egyre szélesebb körben kutatott területté vált. A témában közölt munkák nagyrészt a vezetőképes polimer kompozitok elektromos vezetőképességének minél nagyobb mértékben való növelésével és a perkolációs küszöbhöz tartozó töltőanyag tartalom minél alacsonyabb szintre való csökkentésével foglalkoznak. A hibrid: két-, három-, esetleg négyféle töltőanyagot tartalmazó rendszerekben a töltőanyagok közötti szinergikus hatás elérése a cél, hogy az egyes alkotókkal létrehozott kompozitok vezetőképességeinek összegénél nagyobb vezetőképességű anyagot kapjanak. A szinergikus hatás kialakulásának okát azonban kevesen kutatták. Az anyagok vezetőképességét főként négypontos ellenállásméréssel határozzák meg. A mérési eredményeket a töltőanyagok kompoziton belüli tömegszázalékának és térfogatszázalékának függvényében elemzik, így mivel a felhasznált töltőanyagok sűrűség adatai nem minden esetben hozzáférhetők, a különböző munkákban közölt eredmények összehasonlítása nehéz. A kompozitok töltőanyagaként leggyakrabban szén- (pl.: szénszál, grafit, korom, szén nanocső, grafén), illetve fémszármazékokat (pl.: rézpor, acélszálak), mátrixként pedig az alkalmazás környezeti hőmérsékletétől függően hőre lágyuló (alacsony hőmérsékletű: $T < 80°C$ (pl.: PP, PET) és magas hőmérsékletű: $130°C < T < 200°C$ (pl.: PPS, PES) alkalmazások) és hőre nem lágyuló polimereket használnak. A komponensek összekeverését hőre lágyuló mátrixú anyagoknál oldatos, száraz, illetve ömledékformában végzik, a próbatestek és termékek pedig a legkülönbözőbb speciális (pl.: laminálásos eljárás) és hagyományos (pl.: préselés, fröccsöntés) technológiákkal készülnek; a feldolgozás módja nagymértékben befolyásolja a kompozit elektromos tulajdonságait.

A kompozitok mechanikai tulajdonságait hajlító, húzó- és ütvehajlító vizsgálatok segítségével jellemzik, az elért eredményeket kísérő magyarázat általában nélkülözi a morfológiai vizsgálatokat, így a szerzők lehetséges magyarázatokat vonultatnak fe. A töltőanyagok feldolgozási technológiától függő eloszlásának vizsgálata főleg csak elektronmikroszkópos felvételek alapján történik, amely véleményem szerint nem a legmegfelelőbb módszer erre a célra.

Értékezésemben különböző töltőanyagok (grafit, korom, szén nanocső) felhasználásával, fröccsöntéssel és préseléssel készült hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC) vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságait kívánom elemezni. Az említettek alapján a kitűzött kutatási feladatok pontokba szedve a következők:

1. Egyféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak elemzése.
2. Többféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak meghatározása. A töltőanyagok egymásra gyakorolt hatásának elemzése.
3. Fröccsöntéssel és préseléssel készült vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak összehasonlítása, a gyártástechnológiai sajátosságok vezetőképességre gyakorolt hatásának elemzése.
4. Képelemzési módszer kidolgozása, amely segíti az elektromos és mechanikai tulajdonságok közötti összefüggések feltárását.
5. Különböző összetételű vezetőképes kompozitok elektromos tulajdonságainak hőmérsékletfüggő viselkedésének elemzése.

3. Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

A vezetőképes kompozitok mátrixaként PP homopolimert (TVK Tipplen H 949 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PP kopolimert (TVK Tipplen R 959 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PBT-t (Lanxess Pocan B 1305; sűrűség: 1,31 g/cm^3; folyóképesség 250°C-on, 2,16 kg terheléssel: 47 cm^3/10 perc) és PC-t (Bayer Apec 1695; sűrűség: 1,18 g/cm^3; folyóképesség 330°C-on, 2,16 kg terheléssel) használtam fel.

A kompozitok töltőanyagaként természetes, kristályos, lemezes szerkezetű grafitot (Carbosint Kft., fajlagos felület: 6 m^2/g; sűrűség: 2,1 g/cm^3), többfalú szén nanocsövet (Bayer

Baytubes C 150 P) és az előkísérletek alapján kiválasztott kormot (AkzoNobel Ketjenblack EC 600 JD, fajlagos felület: 1400 m^2/g; sűrűség: 1,7 g/cm^3) alkalmaztam.

Első lépésben homo PP-hez, PBT-hez és PC-hez kevertem mátrixonként azonos, de egyre növekvő térfogatarányú grafitot, kormot és szén nanocsövet. Majd, a további vezetőképesség-növelés érdekében grafittal és korommal töltött, hibrid kompozitokat hoztam létre homo PP, PBT és PC mátrix felhasználásával, mindhárom mátrix esetén azonos töltöttséggel. Az anyagösszetételek meghatározásánál állandó, 0, 40 és 60 m% grafittartalom mellett fokozatosan növeltem a koromtartalmat. Az anyagcsoportokban kialakuló trendek értékelésénél a grafit térfogatarányát (mivel a kompozitok tulajdonságait a töltőanyagok térfogataránya határozza meg) a csoportokban állandónak tekintettem, a kismértékű eltérést elhanyagoltam (a figyelembe vett térfogatarányok 40 m% grafit esetében 22,8±1 V%; 60 m% grafittartalom esetében 40,6±2 V%).

A még további eloszlásjavítás és vezetőképesség-növelés érdekében háromféle töltőanyaggal (grafit, korom, szén nanocső) töltött kompozitokat készítettem homo PP, PBT, valamint PC mátrix felhasználásával. A grafit aránya állandó, 0, 20 és 40 V% volt, míg a korom-szén nanocső (CB-MWCNT) keverék 5, illetve 10 V%-ot foglalt el az anyagösszetételekben. A korom-szén nanocső keverékben a két anyag arányát fokozatosan, 20%-onként változtattam a 100%-os nanocső tartalomtól a 100%-os koromtartalomig. PBT és PC mátrix esetében a 40 V% grafitot és 10 V% korom-szén nanocső keveréket tartalmazó kompozitok telítési problémák miatt nem voltak gyárthatók.

A fröccsöntött és préselt próbatestek összehasonlításához PP kompolimer és PBT mátrixú, 3 V% koromtartalmú, 50 V% grafittartalmú és 50 V% grafit + 3 V% koromtartalmú kompozitokat késíztettem.

A különböző anyagösszetételek keverésére egy Bradender Plastograph 50 cm^3-es gyúrókamrát használtam, a keverés minden esetben 25 fordulat/perces sebességgel, 12 percig történt, PP mátrix esetében 240°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 340°C-on. A keverés közben lehetőség nyílt a keveréshez szükséges nyomaték mérésére, ami Brabender PL2000A típusú adatgyűjtő egységgel és PL2000A mixeval programmal történt.

A próbatestek előgyártmányaként szolgáló kompozit lemezeket préseléssel és fröccsöntéssel állítottam elő. A 120 mm x 120 mm x 2 mm-es, valamint 80 mm x 80 mm x 2 mm-es lemezek préseléséhez a Collin P 200E jelű prést használtam, a préselés 160 bar nyomáson történt, PP mátrix esetében 250°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 345°C-on. A 80 mm x 80 mm x 2 mm-es fröccsöntött lemezeket Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 fröccsöntőgéppel (csigaátmérő 30 mm) gyártottam.

Elektromos vizsgálatok

A különböző összetételű kompozitok térfogati vezetőképességét Agilent 4333B, Agilent 34970A multiméter és Agilent 34901A modul segítségével mértem 2-2 lemez 2-2 pontján. A mérési elrendezés a négypontos ellenállásmérésnek megfelelően lett kialakítva, a kontaktusok egymástól 2-2 cm távolságban helyezkedtek el [9-11].

A kompozitok áramerősség-feszültég karakterisztikáját GW Insteak GPS-4303 labortáppal és Agilent 34970A multiméterrel vizsgáltam. A labortáp segítségével az áramerősséget 0,01 A lépésközzel változtattam 0,15 A-ig, a feszültségesést pedig a multiméterrel mértem.

Morfológiai vizsgálatok

Az optikai mikroszkópos vizsgálatokhoz a próbatesteket epoxi gyantába ágyaztam, majd az elkészült darabokat Buehler Beta iker polírozó berendezéssel políroztam hat lépésben. A polírozott mintákat Olympus PMG 3 típusú optikai mikroszkóppal vizsgáltam. Az így készített képeket analySIS Steel Factory 5.0 szoftver segítségével elemeztem. Első lépésben binarizáltam a képeket, majd detektáltam a töltőanyag agglomerátumokat, végül 5-5 képen meghatároztam a kialakult agglomerátumok keresztmetszetének területét és a legközelebbi szomszédos agglomerátumok keresztmetszetének egymástól mért legkisebb távolságát.

A nano méretű töltőanyagok eloszlásának meghatározásához használt elektronmikroszkópos felvételek a kompozitok kriogén (folyékony nitrogénben történő hűtés) töretfelületéről JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készültek.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályosságát és kristályosodási tulajdonságait DSC Q2000 berendezéssel vizsgáltam. A 4-6 mg-os mintákat 20-tól 250°C-ig fűtöttem 10°C/perces felfűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában, majd meghatároztam a minták kristályosságát. A töltőanyagok kristályosodási folyamatokra gyakorolt hatásának vizsgálatához a mintákat a felfűtés után 5 percig tartottam 250°C-on, majd 25°C/perces sebességgel hűtöttem le.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályos módosulatainak meghatározását nagyszögű röntgen-diffrakciós vizsgálattal végeztem, PANalytical X'pert Pro MPD diffraktométerrel, λ=1,54 *Å* hullámhosszú Cu K-α sugárzással, 40 kV feszültséggel és 30 mA árammal. A sugárzást Ni szűrő monokromizálta.

Mechanikai vizsgálatok

A hárompontos hajlító vizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 64 mm-es alátámasztással és 5 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO

178:2003 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A húzóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 40 mm-es befogási távolsággal és 10 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, összetételenként 5-5 db, 80 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatokat CEAST Resil Impactor Junior ütőművel végeztem a 2 J-os kalapács használatával, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO 179:1-2001 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db bemetszetlen, 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

Termomechanikai vizsgálatok

A kompozitok üvegesedési hőmérséklettartományát DMA Q800 berendezéssel határoztam meg, 50 mm-es támaszközű hajlító feltét segítségével, 55 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesteken, 5°C/perces felfűtési sebességgel, 20 μm amplitudóval és 1 Hz frekvenciával, PP mátrix esetében -30 és 140°C, PBT mátrix esetében 0 és 140°C, PC mátrix esetében pedig 0 és 180°C között.

A kompozitok hőtágulását szintén DMA Q800 berendezéssel mértem húzó elrendezésben, 35 mm x 6 mm x 2 mm-es próbatesteken. A húzó terhelés értéke kicsi, 0,001 N volt, így a berendezés csak a hőtágulásból adódó nyúlást regisztrálta. A hőtágulást PP mátrix esetén -20 és 130°C, PBT mátrix esetén 30 és 130°C, míg PC mátrix esetén 30 és 160°C között mértem 5°C/perces felfűtési sebességgel.

Nedvességtartalom mérés

A grafitpor nedvességtartalmát Aboni FMX HydroTracer berendezéssel mértem. A laborban a hőmérséklet 27,0°C, a páratartalom 31,9%, a minta tömege pedig 0,22 g volt.

4. Irodalomjegyzék

1. Blythe T., Bloor D.: Electrical properties of polymers. Cambridge University Press, New York (2005).
2. Stenger-Smith J. D.: Interinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. Progress in Polymer Science, **23**, 57-79 (1998).
3. Dubey N., Leclerc M.: Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **49**, 467-475 (2011).

4. Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Windle A. H.: Ultra-low percolation treshold in carbon nanotube-epoxy composites. Polymer, **44**, 5893-5899 (2003).
5. Xu X-B., Li Z-M., Yang M-B., Jiang S., Huang R.: The role of the surface microstructures of the microfibrils in an electrically conductive microfibrillar carbon black/poly(ethylene terephthalate)/polyethylene composite. Carbon, **43**, 1479-1487 (2005).
6. Dweiri R., Sahari J.: Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). Journal of Power Sources, **171**, 424-432 (2007).
7. U.S. Department of Energy (http://www.hydrogenandfuelcells.energy.gov, 2012.02.10.).
8. Cunningham B. D., Baird D. G.: Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer. Journal of Power Sources, **168**, 418-425 (2007).
9. Smits F. M.: Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. The Bell System Technical Journal, **37**, 711-718 (1958).
10. Mironov V. S., Kim J. K., Park M., Lim S., Cho W. K.: Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. Polymer Testing, **26**, 547-555 (2007).
11. Li J. C., Wang Y., Ba D. C.: Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique. Physics Procedia, **32**, 347-355 (2012).

5. Tézisek

Kutatómunkámban kristályos, természetes grafitot (szemcseméret: 16-21 µm; fajlagos felület: 6 m^2/g), kormot (szemcseméret: 0,035 µm; fajlagos felület: 1400 m^2/g) és szén nanocsövet (átmérő: 0,015 µm; fajlagos felület: 300 m^2/g) alkalmaztam töltőanyagként. A töltőanyagokat a mátrixszal gyúrókamrában kevertem össze. Eredményeimet a következő tézisekben összegzem:

1. Kimutattam, hogy a megegyező térfogatarányú grafitot (22,8 V%, illetve 40,6 V%) és kormot (0,0-8,9 V%, illetve 0,0-10,6 V%) tartalmazó, préselt hibrid, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), vezetőképes kompozitokban különböző mátrix anyagok esetén eltérő grafit eloszlás alakul ki. A különböző grafittartalmú kompozitokat összehasonlítva megállapítható:
   a) a PP mátrixú kompozitok esetében a teljes vizsgált koromtartalom tartományban, PBT mátrix esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban a hajlítószilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.
   b) a PP mátrixú kompozitok esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, a PBT mátrixú kompozitok esetében 2 és 5 V% koromtöltés között, a PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban az ütőszilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.

   Megállapítható tehát, hogy a hajlító- és ütőszilárdság töltőanyag tartalom függvényében változó trendjei nem tekinthetők mátrix függetlennek [12, 13, 19].

2. Optikai mikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy hibrid töltőanyag-tartalmú, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), préselt, vezetőképes kompozitok esetén a vizsgált töltőanyag tartományban a mátrix anyag fajtájától függetlenül statisztikailag igazolt korreláció található:
   a) a grafitot és kormot, valamint a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú, vezetőképes kompozitok hajlító rugalmassági modulusa és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között.
   b) a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó hőre lágyuló mátrixú kompozitok fajlagos vezetőképessége és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között [18-20].

3. Optikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy a préselt, grafitot, kormot és többfalú szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), hibrid kompozitok esetén a következő összefüggések figyelhetők meg az összetétel és az anyagtulajdonságok között:
   - Minél nagyobb a grafittartalom, annál nagyobb a kompozitban található grafit agglomerátumok keresztmetszetének átlagos területe.
   - A növekvő grafittartalom segíti a nanoméretű töltőanyag szemcsék eloszlatását, különösen korom esetében.
   - Nagyobb nanoméretű töltőanyag tartalom jobb grafiteloszláshoz vezet.
   - A többfalú szén nanocső nagyobb hatással van a grafit eloszlására, mint a korom.

   Az állításokat a grafitot is tartalmazó hibrid kompozitok nagyobb hajlítószilárdsága is alátámasztja [18, 20].

4. Különböző rétegvastagságokban végzett térfogati elektromos ellenállásmérésekkel bizonyítottam, hogy a fröccsöntött vezetőképes polimer kompozitokban a fröccsöntés során kialakuló mag-héj szerkezet miatt a vastagság függvényében szignifikánsan eltérő a térfogati elektromos vezetőképesség. A grafittal töltött polipropilén mátrixú kompozitokban a magréteg vezetőképessége 45%-kal nagyobb, mint a héjrétegé. A grafittal és korommal töltött polipropilén mátrixú hibrid, vezetőképes kompozitok esetén a jobb töltőanyag-eloszlás miatt a különbség csak 15%. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltam, hogy a préselt kompozitokban létrejövő homogén szerkezet miatt az elektromos vezetőképesség a vastagság mentén nem változik. A megegyező összetételű kompozitok közül a préseltek elektromos vezetőképessége 2-7-szer nagyobb, mint a fröccsöntötteké [15, 21, 22].

5. Áramerősség-feszültség jelleggörbe feltvételével bizonyítottam, hogy a hőre lágyuló mátrixú, grafittal töltött kompozitokban az ohmikus elektromos vezetési mód, a korommal töltött kompozitokban pedig a hopping vezetés és az alagúthatással megvalósuló elektromos vezetés dominál. A domináns vezetési módok sajátosságainak köszönhetően a vizsgált hőmérséklettartományban (PP mátrix: -20-130°C; PBT mátrix: 30-130°C; PC mátrix: 30-160°C) a grafittal töltött kompozitok fajlagos vezetőképessége a hőmérséklet emelkedésével csökken, viszont a korommal töltött kompozitoké a hőmérséklet emelkedésével nem

változik, mivel a hőtágulás vezetőképesség-csökkentő hatását a hopping vezetési folyamat termikus aktivációja kompenzálja [20, 23].

6. Saját közlemények listája

12. **Király A.**, Ronkay F.: Hibridtöltésű vezetőképes műanyagok vizsgálata. Műanyag és Gumi, **48**, 441-444 (2011).
13. **Király A.**, Ronkay F.: Szénalapú töltőanyagokat tartalmazó polipropilén bipoláris lemezek üzemanyagcellákhoz: kompromisszum a vezetőképesség és a feldolgozhatóság között. Műanyagipari Szemle, **8**, 75-83 (2011).
14. **Király A.**, Ronkay F.: Properties of polymer composites containing hybrid fillers. Proceedings of the eighth international conference on mechanical engineering. Budapest, 228-233 (2012).
15. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcellák bipoláris lemezének gyártástechnológia-fejlesztése. Műanyag és Gumi, **49**, 432-435 (2012).
16. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcella PET palackokkal – Műanyaghulladékból zöld energia. Élet és Tudomány, **44**, 45-47 (2012).
17. **Király A.**, Ronkay F.: Developing bipolar plates for fuel cells. Plastics Research Online, 1-3 (2013), doi: 10.2417/spepro.004938.
18. **Király A.**, Ronkay F.: Development of electrically conductive polymers. Materials Science Forum, **729**, 397-402 (2013).
19. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of filler dispersion on the electrical conductivity and mechanical properties of carbon/polypropylene composites. Polymer Composites, **34**, 1195-1203 (2013).
20. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of graphite and carbon black fillers on the processability, electrical conductivity and mechanical properties of polypropylene-based bipolar plates. Polymers and Polymer Composites, **21**, 93-100 (2013).
21. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of processing technology on the morphological, mechanical and electrical properties of conductive polymer composites. Journal of Polymer Engineering, **33**, 691-699 (2013).
22. **Király A.**, Ronkay F.: Tüzelőanyag-cellák bipoláris lemezének anyag- és gyártástechnológia-fejlesztése. Mechanoplast 2013, Miskolc, 1-6 (2013).
23. **Király A.**, Ronkay F.: Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites. Carbon (IF:6,16), benyújtva - 2015 január

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

VEZETŐKÉPES POLIMER KOMPOZITOK ELEKTROMOS, MECHANIKAI ÉS MORFOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI

PhD értekezés tézisfüzete

Készítette: **Király Anett**
okleveles gépészmérnök

Témavezető: **Dr. Ronkay Ferenc**
egyetemi docens

Budapest, 2015

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetőek

1. Bevezetés

Napjainkban a hagyományos felhasználási területek mellett a polimerek különböző töltő-, adalék- és erősítőanyagok hozzáadásával újszerű műszaki célok elérésére is alkalmasak lehetnek. Egyre fontosabb kutatási terület az általában szigetelőként viselkedő polimerek elektromos vezetőképességének növelése, hiszen kis sűrűségüknek és jó korrózióállóságuknak köszönhetően számos alkalmazásban felválthatják a fémeket. Használatukkal jelentős költségcsökkenés érhető el, hiszen a hagyományos műanyagipari technológiákkal gazdaságosan vihetők sorozatgyártásba is.

Az elektromosan vezetőképes polimerek két nagy csoportja az anyagukban vezető polimerek és a töltőanyagok adalékolásával vezetőképessé tett polimer kompozitok. Mindkét csoportnak számos felhasználási területe van. Az anyagukban vezető polimerek különleges kémiai és mágneses tulajdonságaiknak köszönhetően korrózióvédő bevonatok, szenzorok, elemek, szabályozott hatóanyag-leadású rendszerek, infravörös polarizátorok, LED-ek (fénykibocsátó dióda) és radarhullámok ellen védő, álcázó bevonatok alapanyagául szolgálhatnak. A vezetőképes polimer kompozitok pedig antisztatizált alkatrészekben, önszabályozó fűtőberendezésekben, magasfeszültségű kábelek részleges kisülésének megakadályozásában, speciális szenzorokban, biológiai alkalmazásokban, elektromágneses és rádiófrekvenciás interferencia elleni védelemben, valamint tüzelőanyag-cellákban használatosak [1-6].

A vezetőképes polimerek ígéretes alkalmazási területe a tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezének anyagaként történő felhasználása. A környezetvédelem fontosságát szem előtt tartva mindinkább megnő az igény a „zöld energiára”. Egyre szélesebb körben terjed a bioetanol tüzelőanyagként történő használata, valamint, anyagi szempontokat is figyelembe véve, a különböző megújuló energiaforrások felhasználása például áramfejlesztésre, fűtésre és melegvíz készítésre. Az elektromos áram tüzelőanyag-cellákkal történő előállítása ígéretes irányzat a környezettudatos energiatermelés területén. A cellák közvetlenül elektromos áramot állítanak elő víz melléktermék képződése és hőfejlődés mellett. A berendezés egyik legfontosabb eleme a mono- és a bipoláris lemez. A bipoláris lemezek tradicionálisan fémből készültek, így biztosították a vezetőképességet és a megfelelő mechanikai tulajdonságokat, de elektrokémiai stabilitásuk nem volt kielégítő [7]. A korrózióállóság javítása érdekében a fémlemezeket bevonatokkal látták el, azonban a bevonatok elektromosan szigeteltek, a vezető tulajdonságú anyagok pedig hiányosan fedték a lemezeket, ami a szerkezet meghibásodásához vezetett. A költséges és kevés sikerrel kecsegtető bevonatkészítés helyett áttértek a lemezek szinterezett grafitból való gyártására, ám az

így készült alkatrészek törékenynek bizonyultak, ráadásul megmunkálásuk is bonyolult és költséges volt, így terelődött a figyelem végül a polimerek irányába [8].

Munkámban olyan polimer anyagok fejlesztését és vizsgálatát tűztem ki célul, amelyek a vezetőképesség növelésére alkalmas töltőanyagokat tartalmaznak. Az így kapott kompozitok tüzelőanyag-cellák mono- és bipoláris lemezeinek anyagául szolgálhatnak. Célom ezen felül a vezetőképes polimer kompozitok egyedi (préselés) és sorozatgyártásra (fröccsöntés) alkalmas technológiáinak elemzése, és a különböző technológiákkal létrehozott anyagok tulajdonságainak vizsgálata. Célom továbbá a töltőanyagok mátrixra és egymásra való hatásának, valamint a kompozitok elektromos ellenállásának a környezeti hőmérséklet változásától való függésének elemzése vezetőképesség mérés, mechanikai és morfológiai vizsgálatok eredményeinek alapján.

2. A szakirodalom kritikai értékelése, kitűzött feladatok

A polimerek vezetőképességének növelése az utóbbi tíz évben egyre szélesebb körben kutatott területté vált. A témában közölt munkák nagyrészt a vezetőképes polimer kompozitok elektromos vezetőképességének minél nagyobb mértékben való növelésével és a perkolációs küszöbhöz tartozó töltőanyag tartalom minél alacsonyabb szintre való csökkentésével foglalkoznak. A hibrid: két-, három-, esetleg négyféle töltőanyagot tartalmazó rendszerekben a töltőanyagok közötti szinergikus hatás elérése a cél, hogy az egyes alkotókkal létrehozott kompozitok vezetőképességeinek összegénél nagyobb vezetőképességű anyagot kapjanak. A szinergikus hatás kialakulásának okát azonban kevesen kutatták. Az anyagok vezetőképességét főként négypontos ellenállásméréssel határozzák meg. A mérési eredményeket a töltőanyagok kompoziton belüli tömegszázalékának és térfogatszázalékának függvényében elemzik, így mivel a felhasznált töltőanyagok sűrűség adatai nem minden esetben hozzáférhetők, a különböző munkákban közölt eredmények összehasonlítása nehéz. A kompozitok töltőanyagaként leggyakrabban szén- (pl.: szénszál, grafit, korom, szén nanocső, grafén), illetve fémszármazékokat (pl.: rézpor, acélszálak), mátrixként pedig az alkalmazás környezeti hőmérsékletétől függően hőre lágyuló (alacsony hőmérsékletű: $T < 80°C$ (pl.: PP, PET) és magas hőmérsékletű: $130°C < T < 200°C$ (pl.: PPS, PES) alkalmazások) és hőre nem lágyuló polimereket használnak. A komponensek összekeverését hőre lágyuló mátrixú anyagoknál oldatos, száraz, illetve ömledékformában végzik, a próbatestek és termékek pedig a legkülönbözőbb speciális (pl.: laminálásos eljárás) és hagyományos (pl.: préselés, fröccsöntés) technológiákkal készülnek; a feldolgozás módja nagymértékben befolyásolja a kompozit elektromos tulajdonságait.

A kompozitok mechanikai tulajdonságait hajlító, húzó- és ütvehajlító vizsgálatok segítségével jellemzik, az elért eredményeket kísérő magyarázat általában nélkülözi a morfológiai vizsgálatokat, így a szerzők lehetséges magyarázatokat vonultatnak fe. A töltőanyagok feldolgozási technológiától függő eloszlásának vizsgálata főleg csak elektronmikroszkópos felvételek alapján történik, amely véleményem szerint nem a legmegfelelőbb módszer erre a célra.

Értékezésemben különböző töltőanyagok (grafit, korom, szén nanocső) felhasználásával, fröccsöntéssel és préseléssel készült hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC) vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságait kívánom elemezni. Az említettek alapján a kitűzött kutatási feladatok pontokba szedve a következők:

1. Egyféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak elemzése.
2. Többféle töltőanyagot tartalmazó, amorf és részben kristályos mátrixú vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak meghatározása. A töltőanyagok egymásra gyakorolt hatásának elemzése.
3. Fröccsöntéssel és préseléssel készült vezetőképes polimer kompozitok elektromos, mechanikai és morfológiai tulajdonságainak összehasonlítása, a gyártástechnológiai sajátosságok vezetőképességre gyakorolt hatásának elemzése.
4. Képelemzési módszer kidolgozása, amely segíti az elektromos és mechanikai tulajdonságok közötti összefüggések feltárását.
5. Különböző összetételű vezetőképes kompozitok elektromos tulajdonságainak hőmérsékletfüggő viselkedésének elemzése.

3. Felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

A vezetőképes kompozitok mátrixaként PP homopolimert (TVK Tipplen H 949 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PP kopolimert (TVK Tipplen R 959 A; sűrűség: 0,9 g/cm^3; folyóképesség 230°C-on, 2,16 kg terheléssel: 51 cm^3/10 perc), PBT-t (Lanxess Pocan B 1305; sűrűség: 1,31 g/cm^3; folyóképesség 250°C-on, 2,16 kg terheléssel: 47 cm^3/10 perc) és PC-t (Bayer Apec 1695; sűrűség: 1,18 g/cm^3; folyóképesség 330°C-on, 2,16 kg terheléssel) használtam fel.

A kompozitok töltőanyagaként természetes, kristályos, lemezes szerkezetű grafitot (Carbosint Kft., fajlagos felület: 6 m^2/g; sűrűség: 2,1 g/cm^3), többfalú szén nanocsövet (Bayer

Baytubes C 150 P) és az előkísérletek alapján kiválasztott kormot (AkzoNobel Ketjenblack EC 600 JD, fajlagos felület: 1400 m^2/g; sűrűség: 1,7 g/cm^3) alkalmaztam.

Első lépésben homo PP-hez, PBT-hez és PC-hez kevertem mátrixonként azonos, de egyre növekvő térfogatarányú grafitot, kormot és szén nanocsövet. Majd, a további vezetőképesség-növelés érdekében grafittal és korommal töltött, hibrid kompozitokat hoztam létre homo PP, PBT és PC mátrix felhasználásával, mindhárom mátrix esetén azonos töltöttséggel. Az anyagösszetételek meghatározásánál állandó, 0, 40 és 60 m% grafittartalom mellett fokozatosan növeltem a koromtartalmat. Az anyagcsoportokban kialakuló trendek értékelésénél a grafit térfogatarányát (mivel a kompozitok tulajdonságait a töltőanyagok térfogataránya határozza meg) a csoportokban állandónak tekintettem, a kismértékű eltérést elhanyagoltam (a figyelembe vett térfogatarányok 40 m% grafit esetében 22,8±1 V%; 60 m% grafittartalom esetében 40,6±2 V%).

A még további eloszlásjavítás és vezetőképesség-növelés érdekében háromféle töltőanyaggal (grafit, korom, szén nanocső) töltött kompozitokat készítettem homo PP, PBT, valamint PC mátrix felhasználásával. A grafit aránya állandó, 0, 20 és 40 V% volt, míg a korom-szén nanocső (CB-MWCNT) keverék 5, illetve 10 V%-ot foglalt el az anyagösszetételekben. A korom-szén nanocső keverékben a két anyag arányát fokozatosan, 20%-onként változtattam a 100%-os nanocső tartalomtól a 100%-os koromtartalomig. PBT és PC mátrix esetében a 40 V% grafitot és 10 V% korom-szén nanocső keveréket tartalmazó kompozitok telítési problémák miatt nem voltak gyárthatók.

A fröccsöntött és préselt próbatestek összehasonlításához PP kompolimer és PBT mátrixú, 3 V% koromtartalmú, 50 V% grafittartalmú és 50 V% grafit + 3 V% koromtartalmú kompozitokat késíztettem.

A különböző anyagösszetételek keverésére egy Bradender Plastograph 50 cm^3-es gyúrókamrát használtam, a keverés minden esetben 25 fordulat/perces sebességgel, 12 percig történt, PP mátrix esetében 240°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 340°C-on. A keverés közben lehetőség nyílt a keveréshez szükséges nyomaték mérésére, ami Brabender PL2000A típusú adatgyűjtő egységgel és PL2000A mixeval programmal történt.

A próbatestek előgyártmányaként szolgáló kompozit lemezeket préseléssel és fröccsöntéssel állítottam elő. A 120 mm x 120 mm x 2 mm-es, valamint 80 mm x 80 mm x 2 mm-es lemezek préseléséhez a Collin P 200E jelű prést használtam, a préselés 160 bar nyomáson történt, PP mátrix esetében 250°C-on, PBT mátrix esetében 260°C-on, PC mátrix esetében pedig 345°C-on. A 80 mm x 80 mm x 2 mm-es fröccsöntött lemezeket Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 fröccsöntőgéppel (csigaátmérő 30 mm) gyártottam.

Elektromos vizsgálatok

A különböző összetételű kompozitok térfogati vezetőképességét Agilent 4333B, Agilent 34970A multiméter és Agilent 34901A modul segítségével mértem 2-2 lemez 2-2 pontján. A mérési elrendezés a négypontos ellenállásmérésnek megfelelően lett kialakítva, a kontaktusok egymástól 2-2 cm távolságban helyezkedtek el [9-11].

A kompozitok áramerősség-feszültég karakterisztikáját GW Insteak GPS-4303 labortáppal és Agilent 34970A multiméterrel vizsgáltam. A labortáp segítségével az áramerősséget 0,01 A lépésközzel változtattam 0,15 A-ig, a feszültségesést pedig a multiméterrel mértem.

Morfológiai vizsgálatok

Az optikai mikroszkópos vizsgálatokhoz a próbatesteket epoxi gyantába ágyaztam, majd az elkészült darabokat Buehler Beta iker polírozó berendezéssel políroztam hat lépésben. A polírozott mintákat Olympus PMG 3 típusú optikai mikroszkóppal vizsgáltam. Az így készített képeket analySIS Steel Factory 5.0 szoftver segítségével elemeztem. Első lépésben binarizáltam a képeket, majd detektáltam a töltőanyag agglomerátumokat, végül 5-5 képen meghatároztam a kialakult agglomerátumok keresztmetszetének területét és a legközelebbi szomszédos agglomerátumok keresztmetszetének egymástól mért legkisebb távolságát.

A nano méretű töltőanyagok eloszlásának meghatározásához használt elektronmikroszkópos felvételek a kompozitok kriogén (folyékony nitrogénben történő hűtés) töretfelületéről JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készültek.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályosságát és kristályosodási tulajdonságait DSC Q2000 berendezéssel vizsgáltam. A 4-6 mg-os mintákat 20-tól 250°C-ig fűtöttem 10°C/perces felfűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában, majd meghatároztam a minták kristályosságát. A töltőanyagok kristályosodási folyamatokra gyakorolt hatásának vizsgálatához a mintákat a felfűtés után 5 percig tartottam 250°C-on, majd 25°C/perces sebességgel hűtöttem le.

A különböző gyártástechnológiával előállított kompozitok kristályos módosulatainak meghatározását nagyszögű röntgen-diffrakciós vizsgálattal végeztem, PANalytical X'pert Pro MPD diffraktométerrel, λ=1,54 *Å* hullámhosszú Cu K-α sugárzással, 40 kV feszültséggel és 30 mA árammal. A sugárzást Ni szűrő monokromizálta.

Mechanikai vizsgálatok

A hárompontos hajlító vizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 64 mm-es alátámasztással és 5 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO

178:2003 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A húzóvizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem 40 mm-es befogási távolsággal és 10 mm/perces sebességgel, szobahőmérsékleten, összetételenként 5-5 db, 80 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatokat CEAST Resil Impactor Junior ütőművel végeztem a 2 J-os kalapács használatával, szobahőmérsékleten, az MSZ EN ISO 179:1-2001 szabvány előírásai szerint, összetételenként 5-5 db bemetszetlen, 120 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesten, amiket Mutronic vágóberendezéssel vágtam ki.

Termomechanikai vizsgálatok

A kompozitok üvegesedési hőmérséklettartományát DMA Q800 berendezéssel határoztam meg, 50 mm-es támaszközű hajlító feltét segítségével, 55 mm x 10 mm x 2 mm-es próbatesteken, 5°C/perces felfűtési sebességgel, 20 μm amplitudóval és 1 Hz frekvenciával, PP mátrix esetében -30 és 140°C, PBT mátrix esetében 0 és 140°C, PC mátrix esetében pedig 0 és 180°C között.

A kompozitok hőtágulását szintén DMA Q800 berendezéssel mértem húzó elrendezésben, 35 mm x 6 mm x 2 mm-es próbatesteken. A húzó terhelés értéke kicsi, 0,001 N volt, így a berendezés csak a hőtágulásból adódó nyúlást regisztrálta. A hőtágulást PP mátrix esetén -20 és 130°C, PBT mátrix esetén 30 és 130°C, míg PC mátrix esetén 30 és 160°C között mértem 5°C/perces felfűtési sebességgel.

Nedvességtartalom mérés

A grafitpor nedvességtartalmát Aboni FMX HydroTracer berendezéssel mértem. A laborban a hőmérséklet 27,0°C, a páratartalom 31,9%, a minta tömege pedig 0,22 g volt.

4. Irodalomjegyzék

1. Blythe T., Bloor D.: Electrical properties of polymers. Cambridge University Press, New York (2005).
2. Stenger-Smith J. D.: Interinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. Progress in Polymer Science, **23**, 57-79 (1998).
3. Dubey N., Leclerc M.: Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **49**, 467-475 (2011).

4. Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Windle A. H.: Ultra-low percolation treshold in carbon nanotube-epoxy composites. Polymer, **44**, 5893-5899 (2003).
5. Xu X-B., Li Z-M., Yang M-B., Jiang S., Huang R.: The role of the surface microstructures of the microfibrils in an electrically conductive microfibrillar carbon black/poly(ethylene terephthalate)/polyethylene composite. Carbon, **43**, 1479-1487 (2005).
6. Dweiri R., Sahari J.: Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). Journal of Power Sources, **171**, 424-432 (2007).
7. U.S. Department of Energy (http://www.hydrogenandfuelcells.energy.gov, 2012.02.10.).
8. Cunningham B. D., Baird D. G.: Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer. Journal of Power Sources, **168**, 418-425 (2007).
9. Smits F. M.: Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. The Bell System Technical Journal, **37**, 711-718 (1958).
10. Mironov V. S., Kim J. K., Park M., Lim S., Cho W. K.: Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. Polymer Testing, **26**, 547-555 (2007).
11. Li J. C., Wang Y., Ba D. C.: Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique. Physics Procedia, **32**, 347-355 (2012).

5. Tézisek

Kutatómunkámban kristályos, természetes grafitot (szemcseméret: 16-21 µm; fajlagos felület: 6 m^2/g), kormot (szemcseméret: 0,035 µm; fajlagos felület: 1400 m^2/g) és szén nanocsövet (átmérő: 0,015 µm; fajlagos felület: 300 m^2/g) alkalmaztam töltőanyagként. A töltőanyagokat a mátrixszal gyúrókamrában kevertem össze. Eredményeimet a következő tézisekben összegzem:

1. Kimutattam, hogy a megegyező térfogatarányú grafitot (22,8 V%, illetve 40,6 V%) és kormot (0,0-8,9 V%, illetve 0,0-10,6 V%) tartalmazó, préselt hibrid, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), vezetőképes kompozitokban különböző mátrix anyagok esetén eltérő grafit eloszlás alakul ki. A különböző grafittartalmú kompozitokat összehasonlítva megállapítható:
   a) a PP mátrixú kompozitok esetében a teljes vizsgált koromtartalom tartományban, PBT mátrix esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban a hajlítószilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.
   b) a PP mátrixú kompozitok esetében 2 és 6 V% koromtöltés között, a PBT mátrixú kompozitok esetében 2 és 5 V% koromtöltés között, a PC mátrixú kompozitok esetében pedig 5 V% koromtöltés felett a vizsgált töltőanyag tartományban az ütőszilárdság-csökkenést a grafit eloszlásának változása kompenzálta.

   Megállapítható tehát, hogy a hajlító- és ütőszilárdság töltőanyag tartalom függvényében változó trendjei nem tekinthetők mátrix függetlennek [12, 13, 19].

2. Optikai mikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy hibrid töltőanyag-tartalmú, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), préselt, vezetőképes kompozitok esetén a vizsgált töltőanyag tartományban a mátrix anyag fajtájától függetlenül statisztikailag igazolt korreláció található:
   a) a grafitot és kormot, valamint a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú, vezetőképes kompozitok hajlító rugalmassági modulusa és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között.
   b) a grafitot, kormot és szén nanocsövet tartalmazó hőre lágyuló mátrixú kompozitok fajlagos vezetőképessége és a kompozitban található grafit agglomerátumok síkbeli keresztmetszetének átlagos területe között [18-20].

3. Optikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal bizonyítottam, hogy a préselt, grafitot, kormot és többfalú szén nanocsövet tartalmazó, hőre lágyuló mátrixú (PP, PBT, PC), hibrid kompozitok esetén a következő összefüggések figyelhetők meg az összetétel és az anyagtulajdonságok között:
   - Minél nagyobb a grafittartalom, annál nagyobb a kompozitban található grafit agglomerátumok keresztmetszetének átlagos területe.
   - A növekvő grafittartalom segíti a nanoméretű töltőanyag szemcsék eloszlatását, különösen korom esetében.
   - Nagyobb nanoméretű töltőanyag tartalom jobb grafiteloszláshoz vezet.
   - A többfalú szén nanocső nagyobb hatással van a grafit eloszlására, mint a korom.

   Az állításokat a grafitot is tartalmazó hibrid kompozitok nagyobb hajlítószilárdsága is alátámasztja [18, 20].

4. Különböző rétegvastagságokban végzett térfogati elektromos ellenállásmérésekkel bizonyítottam, hogy a fröccsöntött vezetőképes polimer kompozitokban a fröccsöntés során kialakuló mag-héj szerkezet miatt a vastagság függvényében szignifikánsan eltérő a térfogati elektromos vezetőképesség. A grafittal töltött polipropilén mátrixú kompozitokban a magréteg vezetőképessége 45%-kal nagyobb, mint a héjrétegé. A grafittal és korommal töltött polipropilén mátrixú hibrid, vezetőképes kompozitok esetén a jobb töltőanyag-eloszlás miatt a különbség csak 15%. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltam, hogy a préselt kompozitokban létrejövő homogén szerkezet miatt az elektromos vezetőképesség a vastagság mentén nem változik. A megegyező összetételű kompozitok közül a préseltek elektromos vezetőképessége 2-7-szer nagyobb, mint a fröccsöntötteké [15, 21, 22].

5. Áramerősség-feszültség jelleggörbe feltvételével bizonyítottam, hogy a hőre lágyuló mátrixú, grafittal töltött kompozitokban az ohmikus elektromos vezetési mód, a korommal töltött kompozitokban pedig a hopping vezetés és az alagúthatással megvalósuló elektromos vezetés dominál. A domináns vezetési módok sajátosságainak köszönhetően a vizsgált hőmérséklettartományban (PP mátrix: -20-130°C; PBT mátrix: 30-130°C; PC mátrix: 30-160°C) a grafittal töltött kompozitok fajlagos vezetőképessége a hőmérséklet emelkedésével csökken, viszont a korommal töltött kompozitoké a hőmérséklet emelkedésével nem

változik, mivel a hőtágulás vezetőképesség-csökkentő hatását a hopping vezetési folyamat termikus aktivációja kompenzálja [20, 23].

6. Saját közlemények listája

12. **Király A.**, Ronkay F.: Hibridtöltésű vezetőképes műanyagok vizsgálata. Műanyag és Gumi, **48**, 441-444 (2011).
13. **Király A.**, Ronkay F.: Szénalapú töltőanyagokat tartalmazó polipropilén bipoláris lemezek üzemanyagcellákhoz: kompromisszum a vezetőképesség és a feldolgozhatóság között. Műanyagipari Szemle, **8**, 75-83 (2011).
14. **Király A.**, Ronkay F.: Properties of polymer composites containing hybrid fillers. Proceedings of the eighth international conference on mechanical engineering. Budapest, 228-233 (2012).
15. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcellák bipoláris lemezének gyártástechnológia-fejlesztése. Műanyag és Gumi, **49**, 432-435 (2012).
16. **Király A.**, Ronkay F.: Üzemanyagcella PET palackokkal – Műanyaghulladékból zöld energia. Élet és Tudomány, **44**, 45-47 (2012).
17. **Király A.**, Ronkay F.: Developing bipolar plates for fuel cells. Plastics Research Online, 1-3 (2013), doi: 10.2417/spepro.004938.
18. **Király A.**, Ronkay F.: Development of electrically conductive polymers. Materials Science Forum, **729**, 397-402 (2013).
19. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of filler dispersion on the electrical conductivity and mechanical properties of carbon/polypropylene composites. Polymer Composites, **34**, 1195-1203 (2013).
20. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of graphite and carbon black fillers on the processability, electrical conductivity and mechanical properties of polypropylene-based bipolar plates. Polymers and Polymer Composites, **21**, 93-100 (2013).
21. **Király A.**, Ronkay F.: Effect of processing technology on the morphological, mechanical and electrical properties of conductive polymer composites. Journal of Polymer Engineering, **33**, 691-699 (2013).
22. **Király A.**, Ronkay F.: Tüzelőanyag-cellák bipoláris lemezének anyag- és gyártástechnológia-fejlesztése. Mechanoplast 2013, Miskolc, 1-6 (2013).
23. **Király A.**, Ronkay F.: Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites. Carbon (IF:6,16), benyújtva - 2015 január