

Szénszál/szénnanocsó/szénnanoszál erősítésű hibrid kompozitok hő- és elektromos vezetőképességének vizsgálata

Dr. Szabó Gábor¹ Tóth Levente Ferenc²

¹ Egyetemi adjunktus, BME Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

² Gépészmérnök, BME Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

Kutatómunkánk során szénszál/szénnanocsó/szénnanoszál erősítésű hibrid kompozitokat készítettünk el vákuumzsákos technológiával, és vizsgáltuk meg a minták hővezető képességét az erősítő rétegekre merőlegesen, illetve elektromos vezetőképességüket a rétegekre merőleges és párhuzamos irányban.

Az erősítőanyagként felhasznált szénnanoszál rétegeket magunk állítottuk elő PAN alapanyagból elektrosztatikus szálképzés, stabilizálás és karbonizálás útján.

Tárgyszavak: szénnanocsó; szénnanoszál; hibrid kompozit; elektrosztatikus szálképzés; hő- és elektromos vezetőképesség.

Rövidítések

EH	epoxi + UD fektetett szénkelme
EHC	epoxi + UD fektetett szénkelme + szénnanocsó
EHCF	epoxi + UD fektetett szénkelme + szénnanocsó+ folyadék (RDP) égésgátló
EHF	epoxi + UD fektetett szénkelme + folyadék (RDP) égésgátló
EHSC	epoxi + UD fektetett szénkelme + szénnanocsóval töltött szénnanoszál + szénnanocsó
EHSCF	epoxi + UD fektetett szénkelme + szénnanocsóval töltött szénnanoszál + szénnanocsó + folyadék (RDP) égésgátló
EHS0CF	epoxi + UD fektetett szénkelme + szénnanoszál szénnanocsó nélkül + szénnanocsó + folyadék (RDP) égésgátló
EHSF	epoxi + UD fektetett szénkelme + szénnanocsóval töltött szénnanoszál + folyadék (RDP) égésgátló
EHS0F	epoxi + UD fektetett szénkelme + szénnanoszál szénnanocsó nélkül + folyadék (RDP) égésgátló
EHS	epoxi + UD fektetett szénkelme + szénnanocsóval töltött szénnanoszál

1. Bevezetés

Változatosságuknak köszönhetően a hibrid kompozitok manapság egyre elterjedtebbek. Ennek egyik fő oka, hogy a többféle erősítő- és/vagy mátrixanyag használatával – megfelelő társítás esetén – mindegyik alkotó előnyös tulajdonsága egymást erősítve is megjelenhet, és az ilyen társított anyagoknak rengeteg kombinációját lehet elkészíteni a felhasználás feltételeitől függően.

A nanoméretű erősítőanyagokat tekintve figyelemre méltó a szén nanorészecskék rendkívüli rugalmassága, hajlékonysága, nagy szakítószilárdsága, hőstabilitása és jó elektromos tulajdonságai [1]. Ha ezeket a részecskéket egyéb alkotókkal társítjuk – hibrid nanokompozitokat létrehozva – akkor újabb lehetőségek állnak rendelkezésünkre az egyre növekvő piaci igények kielégítésére.

Vizsgálataink során olyan epoxigyanta mátrixú hibrid nanokompozitokat állítottunk elő, amelyekben a felhasznált szénszálak és szénnanoszálak rétegek formájában vannak jelen, míg a nanocsövek, mintától függően, az epoxigyantába lettek egyenletesen elkeverve. A nanoszálrétegeket az UD szénszálrétegek közé helyeztük el, a nanorétegek bizonyos minták esetében nanocsöveket is tartalmaznak.

2. A nanoszálgyártás elméleti áttekintése

A poliakrilnitril (PAN) alapanyagú szénnanoszál-rétegek gyártásának három fő lépése – a hagyományos szénszálgyártáshoz hasonlóan – a szálképzés, stabilizálás és karbonizálás. Nanoszálgyártás esetében elterjedt szálképző eljárás az elektrosztatikus szálképzés, vagy angol nevén electrospinning, amellyel – elektrosztatikus erők segítségével – folyamatos szálakat lehet előállítani a 10 nm – 1 µm közötti átmérettartományban [2–4].

Az elektrosztatikus szálképzés lényege, hogy a bevezetett magasfeszültség a polimeroldatot olyan ultrafinom szálakká alakítja át, amelyeknek az átmérője nanométeres nagyságrendbe esik. A berendezéshez szükséges egy polimeroldatot tartalmazó pipetta vagy fecskendő, egy feszültségforrás, valamint egy földelt, vezetőképes ernyő, amely felfogja és összegyűjti a létrehozott szálakat. Az előbb említett fecskendő tüje, mint egy elektróda, elektromosan feltölti a polimeroldatot, míg az ezzel ellentétes elektróda a szálgyűjtőhöz van csatlakoztatva. A nagy térerősségű elektrosztatikus tér hatására az oldat – amely az elektródának köszönhetően töltéssel rendelkezik – a földelt fém gyűjtőlemez felé gyorsul és lerakódik a szálgyűjtőre [4].

Miután megtörtént a PAN szálak előállítása elektrosztatikus szálképzéssel, a stabilizálás következik levegőatmoszférában, végezetül nitrogénatmoszférában kell karbonizálni a félkész szálakat. Az elkészült szénszálak mechanikai tulajdonságai a prekursor anyagától, valamint a stabilizálás és karbonizálás paramétereitől függenek.

A stabilizálás lépése nélkülözhetetlen a megfelelő minőségű szénszálak előállításához. Ennek folyamán 250–280 °C-on hőkezelik a PAN szálakat. Az ekkor lejátszódó kémiai reakciók hatására egy termikus szempontból stabilabb szerkezet alakul ki, ennek köszönhetően a PAN nanoszálak nem olvadnak meg, nem tapadnak egybe a

karbonizáció hatására. Ennek oka, hogy a stabilizációkor lejátszódó ciklizáció, dehidrogenizáció és kettős kötések létrejötte miatt a molekulák között úgynevezett ciklizált gyűrűs vagy más néven létrapolimer szerkezet alakul ki, amely igen ellenálló a magas hőmérséklettel szemben. A grafitos szerkezet az ezt követő 800–3000 °C közötti karbonizálás során jön létre [5, 6].

3. Felhasznált anyagok

Az előállított kompozitminták mátrixanyagának IpoX Chemicals MR-3012 típusú epoxigyantát választottunk, amelyhez IpoX Chemicals MH-3111-es térhálósítószeret kevertünk 100:116 tömegarányban. Az epoxigyanta mátrixanyagot a későbbiekben E-vel jelöljük. Azoknál a mintáknál, amelyeknek a mátrixanyagába szén nanocsöveket is kevertünk, a koncentráció minden esetben 0,3 % (m/m) volt.

Erősítőanyagként Zoltek Panex 35 UD300 típusú unidirekcionális fektetett kelmét alkalmaztunk, ezt nevezzük a továbbiakban hagyományos erősítésnek, és H-vel jelöljük. Nanoerősítésként Bayer Baytubes C 150 HP típusú többfalú szén nanocsövet és szénnanoszálréteget választottunk (rendre C-vel és S-sel jelölve). A szénnanoszálrétegeket magunk állítottuk elő elektrosztatikus szálképzés, stabilizálás, majd karbonizálás útján. A nanoszálak alapanyaga poliakrilnitril (PAN), amelyet dimetilformamidban (DMF) oldottunk fel. Bizonyos minták esetében a szénnanoszálrétegek alapanyagához szén nanocsöveket is hozzáadtunk ultrahangos keverés mellett. Amennyiben a szénnanoszálak nem tartalmaznak nanocsövet azt 0-vel jelöljük [7].

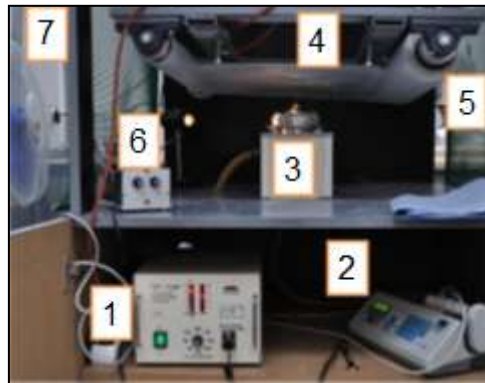
Égésgátlóként 10,8 % (m/m) foszfortartalmú Chemtura Reofos RDP (rezorcín bisz(difenilfoszfát) folyékony halmazállapotú foszfátészter típusú adalékanyagot alkalmaztunk. Az egyes mintákhoz annyi égésgátlót tettünk, hogy 3 % (m/m) foszfortartalmat biztosítsunk. Ez, az RDP 10,8 % (m/m)-os foszfortartalmát tekintve körülbelül 28 % (m/m) adalékanyagot jelent, jelölése F [8].

4. A felhasznált szénnanoszálrétegek előállításának folyamata

Korábbi tanszéki fejlesztések [9] eredményeként (1. ábra) a nanoszálrétegeket magunk állítottuk elő. Alapanyagként 12 % (m/m)-os PAN-DMF oldatot készítettünk, ami a PAN-ra vonatkoztatva 2 % (m/m) nanocsövet tartalmazott adott minták esetében. A nanocsövek egyenletes eloszlását és az agglomerátumok méretének minimalizálását ultrahangos keverőkészülékkel (Bandelin electronic UW 2200) biztosítottuk.

Az elkészített oldatból a nanoszálak előállításához egy – korábban a BME Polimertechnika Tanszéken kifejlesztett és szabadalmaztatott [9] – elektrosztatikus szálképző berendezést használtunk, amelynek alapját egy elektromos motorral hajtott forgó fej adja. Ebbe a fejbe egy elektromos szempontból szigetelt csövön keresztül érkezik a PAN oldat egy fecskendőből, amelyet egy adagolókészülékben helyezünk el. A hengersizmetrikus, külső átmérőjénél peremmel rendelkező fejre egy hasonló méretű fedél illeszthető, így az érkező oldat csak a perem és a tányér közötti résen tud kiáramlani (2. ábra). Egy tápegység segítségével a két elektróda között elektrosztatí-

kus teret tudunk létrehozni, az egyik elektróda a fej fölé elhelyezett állítható magasságú fémlap, míg a másik maga a fej. Ennek köszönhetően a résen kiáramló oldat tölcser alakú pályán végighaladva a fémlemez felé indul meg és nanoszál formájában a fémlap elé elhelyezett polipropilén (PP) szövetre csapódik le az elektromos tér hatására. A PP hordozótextília két oldalról egy-egy hengerre van felcsavarva. Az egyik hengerrel lehet adagolni a szövetet, a másikra pedig a már nanoszálréteget tartalmazó anyag tekereselhető. Ez a megoldás biztosítja a folyamatos szálképzés lehetőségét. A két forgó henger sebessége egy elektromos motorral állítható. Ezzel az eljárással olyan nanoszálrétegeket lehet gyártani, amelyben a nanoszálak folytonosak, nem rendelkeznek kitüntetett iránnyal, tehát elhelyezkedésük véletlenszerű.



1. ábra BME Polimertechnika Tanszéken kifejlesztett és szabadalmaztatott elektrospinnő berendezés. Főbb szerkezeti egységek: 1: nagyfeszültségű tápegység, 2: oldatadagoló, 3: szálképző fej, 4: szálgyűjtő elektróda, 5: elhúzó, 6: elhúzás sebességének és szálképző fej fordulatszámának vezérlője, 7: ventilátor [9]



2. ábra Elektrosztatikus szálképző berendezés peremes feje fedél nélkül (a) és fedéllel (b)

Az alapanyag, majd a nanoszál előállítás után a stabilizálást 280 °C-on, 17 percig, levegőatmoszférán végeztük egy *Nabertherm L9/11/C6* típusú laborkemencében.

Utolsó lépés a nitrogénatmoszférában történő karbonizálás, amit egy BTU Engineering alagútkemencében hajtottunk végre. Ez a kemence négy elszigetelt fűtőzónából áll, mindegyiknek egyesével állítható a hőmérséklete. A kemence teljes hosszán egy futószalag megy végig, a stabilizált mintákat erre kell elhelyezni. A szalag haladási irányával megegyezően a fűtőzónákat a következő hőmérsékletekre állítottuk: 200 °C, 650 °C, 830 °C és 200 °C. A szalag áthaladási ideje 25 perc, ami azt jelenti, hogy ennyi ideig tartott a minták karbonizálása.

5. Hővezető képesség mérése

A hővezető képességet egyedi gyártású berendezéssel mértük meg az EH, EHC, EHS és EHSC típusú mintánál a rétegekre merőleges irányban. A készülékben két rézlap található, az egyik a vizsgálni kívánt mintadarab felett, a másik alatta helyezkedik el (Guarded Hot Plate mérési elrendezés). AlCr fűtőszálak segítségével melegíthető a felső lap, míg az alsót négy Peltier elem hűti. A hőmérséklet termisztorok segítségével mérhető [10]. A mérési eredményeket részadatokkal együtt az 1. táblázat foglalja össze, a minták hővezetési tényezőjét a 3. ábra szemlélteti.

1. táblázat
EH, EHC, EHS és EHSC minták hővezetési tényező számításához szükséges adatai

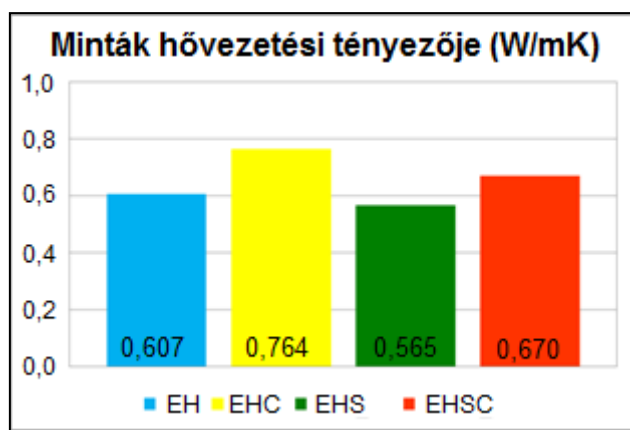
Minta típusa	Hőáram \dot{Q} (W)	Hőmérséklet-különbség dT (K)	Minta vastagsága dx (m)	Hővezető keresztmetszet F (m ²)	Hővezetési tényező λ (W/mK)
EH	7,37	8,1	0,004108	0,0062	0,607
EHC	10,28	8	0,003855	0,0065	0,764
EHS	8,81	11,6	0,004735	0,0064	0,565
EHSC	8,81	8,6	0,004240	0,0065	0,670

A próbatestek hővezetési tényezője a következő egyenlet felhasználásával számolható ki:

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot F \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (1)$$

Ebben a kifejezésben \dot{Q} a hőáram, tehát az F felületen időegységenként átáramlott energia (W). λ a hővezetési tényező (W/mK), F a hővezető keresztmetszet (m²), $\frac{dT}{dx}$ a hosszegységenkénti hőmérséklet-változás (K/m).

A 3. ábra is mutatja, hogy a szén nanocsövek javítják a hővezetést. Az EH jelű mintának 0,607 W/mK a hővezetési tényezője, míg az EHC jelű mintának 0,764 W/mK, ez 25,9%-os növekedést jelent. Az EHS és EHSC mintáknál a hővezetési tényező 0,565-ről 0,670 W/mK értékre emelkedik, ez ebben az esetben 18,6%-kal nő.



3. ábra EH, EHC, EHS és EHSC minta hővezető képességét összehasonlító diagram

A szénnanoszálak csökkentik a hővezetést, de ennek hatása nem olyan számottevő, mint a nanocsövek esetében. Az EH és EHC mintákhoz képest a nanoszálal változataik rendre 6,9 és 12,3% csökkenést eredményeztek.

6. Elektromos vezetőképesség mérése

Ezen méréseket hét mintán végeztük el egyedi gyártású, négyponos ellenállásmérésen alapuló, *Agilent 34970*, *Agilent 34970* típusú digitális adatgyűjtővel felszerelt mérőberendezés segítségével, elsősorban azért, hogy megtudjuk, hogy a nanoszálak, illetve nanocsövek nagyságrendileg hogyan változtatják meg a próbatestek elektromos vezetőképességét. Ezen vizsgálatoknak kétféle szénnanoszálréteget is alávetettünk, az egyik a hővezetés mérésénél is alkalmazott szénnanocsővel ellátott szénnanoszál, a másik pedig nanocső nélküli változata. Az elektromos vezetőképességgel kapcsolatos méréseket olyan mintákon végeztük el, amelyek 3 % (m/m) RDP égésgátló adalékanyagot is tartalmaznak, mivel érdekesnek tartottuk az égésgátló hatását is feltérképezni az égésgátló nélküli EH próbatesthez képest.

6.1. Rétegekre merőleges irányban mért elektromos vezetőképesség

Az eredményekből (2. táblázat) látható, hogy az EH és EHF fajlagos felületi vezetőképessége 10^{-8} ($S \cdot cm^{-1}$) nagyságrendbe esik, míg a szénnanoszálakat tartalmazó minták esetében (EHSF, EHSOF) a nagyságrend 10^{-5} és 10^{-6} közötti. A mátrixanyagokban szén nanocsövet is tartalmazó minták fajlagos felületi vezetőképessége 10^{-1} – 10^2 nagyságrendű.

A mérések alapján kimondható, hogy minden alkalmazott nanoerősítés több nagyságrenddel növeli a minták fajlagos felületi vezetőképességét. Ez azzal magyarázható, hogy a vizsgált minták orientált szerkezete rontja a felületi vezetőképességet,

hiszen a szén erősítőrétegek között elektromos vezetés szempontjából kedvezőtlen gyanta helyezkedik el. A jó vezetőképességgel rendelkező szénnanoszálerőtegek javítják az eredményeket, mivel az erősítő rétegek között helyezkednek el. A mátrixba kevert szén nanocsövek kiváló vezetőképességüknek köszönhetően növelik a szénrétegek közötti elektromos vezetés hatékonyságát, és mivel a gyantában vannak jelen, így ennek alkalmazásával érhető el a legjobb vezetőképesség.

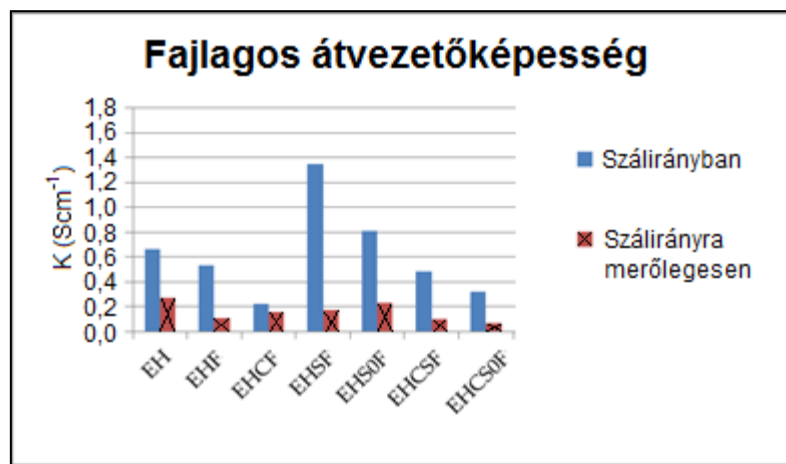
2. táblázat

Elektromos vezetőképesség mérése az erősítőrétegekre merőlegesen irányban

Minta típusa	Vastagság w_1 (cm)	Ellenállás R (ohm)	Fajlagos felületi ellenállás δ_f (ohm·cm)	Fajlagos felületi vezetőképesség κ_f (S·cm ⁻¹)
EH	0,25	10 000 000	11330900	$8,82 \cdot 10^{-8}$
EHF	0,26	25 000 000	29460341	$3,39 \cdot 10^{-8}$
EHCF	0,27	2,2	2,7	0,371
EHSF	0,29	30 000	39432	$2,53 \cdot 10^{-5}$
EHS0F	0,29	450 000	591473	$1,69 \cdot 10^{-6}$
EHSCF	0,31	0,016	0,02	44,483
EHS0CF	0,31	3,6	5,1	0,197

6.2. Rétegekkel párhuzamosan, szálirányban és szálirányra merőlegesen mért elektromos vezetőképesség

A 4. ábra is szemlélteti, hogy a várt módon, minden minta esetében kisebb a fajlagos átvezetőképesség szálirányra merőlegesen, mint szálirányban.



4. ábra Fajlagos átvezetőképesség szálirányban és szálirányra merőlegesen

A nanoerősítést nem tartalmazó EH próbatesthez képest szálirányban az átvezetőképességet a mátrixba kevert nanocsövek jelenléte csökkentette, míg a csak nanoszálakat tartalmazó minták esetében az átvezetőképesség növekedett. Azon próbatesteknél, amelyekbe nanocsövekkel erősített nanoszálrétegek lettek elhelyezve, nagyobb átvezetőképességet kaptunk, mint a nanocső nélküli nanoszálakat tartalmazó mintáknál. Amennyiben a próbatestek nanoszálakat és a mátrixanyagban nanocsöveket is tartalmaztak, akkor a mátrixba kevert nanocsövek átvezetőképességet csökkentő hatása érvényesült inkább. Ezek alapján a nanoerősítéssel minták közül a legnagyobb fajlagos átvezetőképességet az EHSF adta.

A szálirányú átvezetőképességre a minták orientáltsága viszont éppen hogy kedvező hatású, mivel az elemi szénszálakon keresztül könnyen tudnak az elektronok áramlani. Ezt a hatást erősíti, ha nanoszálrétegeket is elhelyezünk a mintákba, hiszen ezen rétegeket néhány száz nanométer átmérőjű szénnanoszálak alkotják. A mátrixba kevert nanocsövek átvezetőképesség szempontjából kedvezőtlen hatása annak köszönhető, hogy az UD rétegek közé impregnálódik az agglomerációkat tartalmazó nanocsöves mátrix, ami orientálatlan vezető részecskéket tartalmaz, így az alapvetően tökéletesen orientált UD szénrétegek vezetőképessége csökken. Amennyiben a nanoszálakat nanocsöveket is tartalmaztak, a javulás annak eredménye, hogy a nanoszálakat alapanyagába a nanocsöveket már a szálképzés előtt hozzáadtuk, ultrahangos keveréssel. Azon próbatesteknél, amelyekben nanoszál és mátrixba kevert nanocső erősítés is jelen volt, a vezetőképesség az előbbi magyarázatokból adódóan a csak egyféle nanoerősítést tartalmazó minták eredményei közé esett. A részletes eredményekről a 3. és 4. táblázat ad tájékoztatást.

3. táblázat

Elektromos vezetőképesség mérése az erősítőrétegekkel párhuzamosan, szálirányban

Minta típusa	Vastagság w_2 (cm)	Kontaktfelület A_k (cm ²)	Ellenállás R (ohm)	Fajlagos átvezetési ellenállás δ_a (ohm·cm)	Fajlagos átvezetőképesség κ_a (S·cm ⁻¹)
EH	10,1	2,53	6,0	1,50	0,67
EHF	10	2,57	7,3	1,88	0,53
EHCF	9,9	2,65	16,5	4,41	0,23
EHSF	9,7	2,87	2,5	0,74	1,35
EHS0F	9,7	2,84	4,2	1,23	0,81
EHSCF	9,8	3,10	6,5	2,06	0,49
EHS0CF	9,7	3,01	10	3,10	0,32

Elektromos vezetőképesség mérése az erősítőrétegekkel párhuzamosan, szálirányra merőlegesen

Minta típusa	Vastagság w_2 (cm)	Kontaktfelület A_k (cm ²)	Ellenállás R (ohm)	Fajlagos átvezetési ellenállás δ_a (ohm·cm)	Fajlagos átvezetőképesség κ_a (S·cm ⁻¹)
EH	10,1	2,53	14,7	3,68	0,27
EHF	9,9	2,60	36	9,45	0,11
EHCF	9,8	2,67	23,7	6,46	0,15
EHSF	9,9	2,81	19,9	5,65	0,18
EHS0F	9,8	2,81	15	4,31	0,23
EHSCF	10	3,04	33	10,03	0,10
EHS0CF	9,7	3,01	48	14,88	0,07

7. Következtetések

A hővezetési tényezőt tekintve egyértelműen megállapítható, hogy a nanocső erősítés javítja a hővezetést. A nanocső nélküli változatok hővezetési tényezője 0,565; illetve 0,607 W/mK, míg szén nanocsövet tartalmazóké 0,670 és 0,764 W/mK, ami rendre 18,6 és 25,9%-os javulást jelent.

A fajlagos felületi vezetőképességet a nanoszál és nanocső erősítés több nagyságrenddel növeli. Az átvezető képességet szálirányban a mátrixanyagba kevert nanocsövek csökkentették, míg a nanoszálrétegek növelték a referenciamintákhoz képest.

Köszönetnyilvánítás

A cikk a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők köszönettel tartoznak Dr. Molnár Kolosnak és Dr. Toldy Andreának – a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék munkatársainak – valamint Szolnoki Beátának, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék munkatársának a kutatómunka során nyújtott segítségükért. A kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA K100949) támogatta.

Irodalmi hivatkozások

1. K. P. S. S. Hembram, G. M. Rao: Structural and surface features of multiwall carbon nanotube = *Applied Surface Science*, 257, 5503–5507 (2011).
2. G. U. Shu-ying, W. U. Qi-lin, R.E.N. Jie: Preparation and surface structures of carbon nanofibers produced from electrospun PAN precursors = *New Carbon Materials*, 23 (2), 171–176 (2008).
3. S. K. Nataraj, K. S. Yang, T. M. Aminabhavi: Polyacrylonitrile-based nanofibers – A state-of-the-art review = *Progress in Polymer Science*, 37, 487– 513 (2012).
4. A. Baji, Y.-W. Mai, S.-C. Wong, M. Abtahi, P. Chen: Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties = *Composites Science and Technology*, 70, 703 – 718 (2010).
5. M. Wu, Q. Wang, K. Li, Y. Wu, H. Liu: Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers = *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1511-1519 (2012).
6. T.-H. Ko, T.-C. Day, J.-A. Perng: The characterization of PAN-based carbon fibers developed by two-stage continuous carbonization = *Carbon*, 31, 765-771 (1993).
7. Molnár K., Szabéni G., Szolnoki B., Marosi Gy., Vas L. M., Toldy A.: Enhanced conductivity composites for aircraft applications: carbon nanotube inclusion both in epoxy matrix and in carbonized electrospun nanofibers = *Polymers for Advanced Technologies*, 25, 981-988 (2014).
8. Szolnoki B.: Új, égésgátolt epoxigyanták és kompozitjaik kifejlesztése. PhD értekezés. BME (2014).
9. Molnár K.: Elektro-szálképzett nanoszálal szerkezetek és kompozitjaik. PhD értekezés. BME (2013).
10. A. Suplicz, J. G. Kovács: Development of thermally conductive polymer materials and their investigation = *Materials Science Forum*, 729, 80-84 (2013).