



**XXXI. Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2013.**



**Műanyag kompozitok termikus tulajdonságainak vizsgálata
kalorimetriával**

(Nem publikálható, szigorúan szolgálati használatra)

Szerző

Capári Dániel

*Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék
Biomérnök BSc szak, III. évfolyam*

Témavezető

Dr. Dallos András

*Egyetemi Docens
Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék*

Veszprém, 2011.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Irodalmi összefoglaló.....	3
2.1 Kalorimetria	3
2.2 Polimerek	4
2.3 Polimerek fizikai állapotai	6
2.3.1 Polimerek rugalmassága, az üvegesedés	6
2.3.2 Polimerek rendezett szerkezete, a hideg kristályosodás	7
2.3.3 Kristályos polimerek legfontosabb morfológiai képződményei.....	9
2.3.4 A rendezett szerkezet megszűnése, az olvadási tartomány	10
2.3.5 Polimerek fizikai tulajdonságainak kalorimetriás vizsgálata	10
2.3.6 Az üveges átalakulás vizsgálata differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC).....	11
2.3.7 A hideg kristályosodás kalorimetriás vizsgálata	11
2.3.8 A kristályosodás kinetikájának vizsgálata.....	12
2.4 Polietilén-tereftalát (PET).....	15
3. Kísérleti rész	16
3.1 Kísérleti berendezés	16
3.1.1 Setaram C80 D nagynyomású reakció kaloriméter	16
3.1.2 A kaloriméter működési elve.....	18
3.1.3 A Setaram C80 D kaloriméter műszaki adatai	20
3.2 Felhasznált anyagok	22
4. Eredmények értékelése	22
4.1 PET-01	22
4.2 PET-02	25
4.3 Termogrammok összehasonlítása	27
4.4 Eltérő felfűtési sebesség hatásának vizsgálata	29
4.5 A hideg kristályosodás kinetikai leírása.....	31
4.5.1 A Kissinger-módszer	31
4.5.2 Az Ozawa-Flynn-Wall (OFW) módszer.....	32
4.5.3 A kristályosodás mechanizmusának vizsgálata.....	34
5. Összefoglalás	37
6. Irodalomjegyzék	38
7. Köszönetnyilvánítás.....	40

1. Bevezetés

Az autóipar egyre nagyobb mértékben használ polimerekből, valamint a nagy felületi energiájú töltőanyagokból és adalékanyagokból álló kompozitokat. A kompozitok tulajdonságait az összetétel, a szerkezet és a komponensek jellemzői mellett a polimer/töltőanyag határfelületi kölcsönhatások erőssége befolyásolja. A hagyományos polimerek és adalékanyagaik termikus sajátosságainak ismerete (átmeneti hőmérsékletek, olvadáspont, üvegesedés, kristályosodás, termikus stabilitás, hősokktűrő képesség, bomlás) nélkülözhetetlen a feldolgozhatóság és a várható élettartam szempontjából. A kompozitok termikus viselkedése, a hőmérséklet-változás hatására bekövetkező szerkezeti változásai, oxidációs stabilitása, degradációja és a részlegesen kristályos polimerek kristályosodási jellemzői kalorimetriás módszerekkel jól vizsgálhatók. A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) igen alkalmas módszer annak megállapítása, hogy milyen hőmérsékleten következnek be ezek az átalakulások, valamint, hogy ezekhez az átmenetekhez milyen hőeffektusok kapcsolódnak.

Kísérleteim során Setaram C80 típusú reakciókaloriméterrel végeztem DSC méréseket különböző módon gyártott PET polimer mintákon. Kutatásaim arra irányultak, hogy az eltérő gyártási és kísérleti körülmények miként befolyásolják az üvegesedésre, a hideg kristályosodásra, jellemző hőmérsékleti és kalorikus értékeket, valamint a kristályképződés kinetikáját.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1 Kalorimetria

Kb. 200 év telt el azóta, hogy *Laplace* és *Lavoisier* a tengerimalac életműködése közben felolvadt jég mennyiségét mérte, és ezzel megszerkesztette az első jégkalorimétert. Ma már néhány milligramm mennyiségű anyagban lejátszódó fizikai kémiai folyamatokat kísérő μJ hőmennyiséget határozunk meg.

A kalorimetria az anyagok állapotváltozásaival együtt járó hőeffektusok mérésével foglalkozik. A kalorimetria célja, hogy rendszerek hőkapacitását, anyagok fajlagos vagy moláris hőkapacitását, valamint fizikai-kémiai változásokkal kapcsolatos hőeffektusok értékét határozza meg. A vizsgált folyamatnak mellékreakciók nélkül, lehetőleg teljes konverzióval kell végbemennie, és annyi idő alatt kell lezajlania, hogy a környezet hatásából származó hiba elhanyagolható legyen.

A mérés során követnünk kell valamely jellemző mennyiség értékét, amely a vizsgált folyamat hőeffektusával egyértelmű mennyiségi kapcsolatba hozható. A közvetlenül mért paraméter fajtája a kaloriméter típusától, felépítésétől függ. Ez lehet hőmérséklet, ellenállásjel vagy feszültségjel, esetleg tömeg- vagy térfogatváltozás.

A kalorimetriás eljárások és berendezések a legegyszerűbben a kaloriméter-edény és a köpeny (környezet) közötti kölcsönhatás alapján csoportosíthatók. Az izoterm kaloriméterek elnevezés abból a lényeges jellemzőből ered, hogy mérés folyamán a hőmérséklet állandó marad. A hőmérséklet állandóságát egy, a reakcióteret körülvevő köpenyben kialakított fázisegyensúly biztosítja. A vizsgált folyamattal járó energiaátadás a reakcióteret körülvevő egyensúlyi rendszerben fázisátalakuláshoz vezet, és az ezzel járó térfogatváltozás lesz a közvetlenül mért paraméter. Az izoterm kaloriméterek tipikus képviselője a jégkaloriméter. Létezik párolgási és kondenzációs izoterm kaloriméter is. Az izoterm kaloriméterek csoportjába tartozik a folyékony-, és gázhalmazállapotú tüzelőanyagok fűtőértékének meghatározására szolgáló Junkers-féle kaloriméter.

Anizoterm kaloriméterek: a vizsgált folyamat hője által okozott hőmérséklet-változást mérjük. A vizsgált folyamat hője megváltoztatja a kaloriméter hőmérsékletét, ezért az első lépés mindig a kaloriméter hőkapacitásának meghatározása. Ezután tudjuk az energiaváltozást számítani (I).

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (1)$$

Adiabatikus kaloriméterek: a kaloriméter és a környezete közti energiacsere kiküszöbölésére a környezet hőmérsékletét a kaloriméter hőmérsékletével azonos értéken tartják. Ez a feladat a Peltier elemek alkalmazásával megoldható.

Hővezetési (hőáramoltatási) kaloriméterek: a köpeny és a kaloriméter közti hőcserét követjük az idő függvényében. A hőáramlás a kaloriméter és a köpeny között fennálló aktuális hőmérséklet-különbséggel arányos. A hőtermelő vagy elnyelő folyamat egészére az összes kicserélt hőmennyiség integrálással kapható. Az iparban a hőáramlási kalorimetria alapjait felhasználó reakciókalorimetria gyors ütemű fejlődése tapasztalható. A hővezetési kaloriméterek szinte mindig iker-rendszerek, mivel csak ez teszi lehetővé a folyamatok hosszú idejű követését.

A kivitelezés szempontjából a kaloriméter lehet egyszerű és differenciális. A differenciális kaloriméterek egytől egyig iker rendszerek, két, elvben teljesen egyenértékű kaloriméterből állnak, melyek körül az egyikbe megfelelően választott referencia anyag, a másikba a vizsgálandó minta kerül. A közvetlenül mért paraméter a hőmérséklet-különbség a két azonos felépítésű egység között, amelyet elektromos úton detektálnak, vagy a vizsgált rendszerben zajló folyamat hőjét kompenzálják. A differenciális módszer jól használható akkor, ha a vizsgált rendszerben mellékreakció is lezajlik. Ilyenkor a referenciaterben olyan rendszert kell létrehozni, amelyben csak a mellékreakció megy végbe, így a mért hőmérséklet-különbség már csak a főreakciókra lesz jellemző. A fent ismertetett kaloriméter típusoktól eltérően, ha a kaloriméter hőmérsékletét előre megadott program szerint vezéreljük, akkor pásztázó kalorimetriáról beszélünk.

Pásztázó kaloriméter: a kaloriméter hőmérsékletét előre megadott program szerint vezéreljük, és ezzel párhuzamosan mérjük a mintában zajló folyamatok hőjét. A pásztázó kaloriméterek differenciális elven és hőmérséklet kompenzációval működnek, és igen széles hőmérséklet tartományban használatosak.

A kalorimetriás módszerek alkalmazási területe rendkívül széles, például termodinamikai mérések tanulmányozása, adszorpciós vizsgálatok, fajlagos hőkapacitás, reakcióhő vagy a fázisátalakulásoknál fellépő kalorikus jelenségek mérése [1].

2.2 Polimerek

Napjainkban szinte bármely területen találkozunk polimerekkel és kompozitjaikkal, legyen szó a minket körülvevő mindennapi használati tárgyinkról, a közlekedésről, építészetéről vagy akár az egészségügyről, az itt felhasznált szerkezeti anyagokban egyre nagyobb részében megtalálhatóak. Polimereknek, vagy más néven makromolekuláknak azokat a vegyületeket

nevezzük, amelyeknek láncszerű molekuláit (vagy molekula részeit) nagyszámú, sokszor ismétlődő, viszonylag egyszerű szerkezetű egység (monomer) építi fel kovalens kötéssel.

Ha a polimer és a kis molekulájú vegyületek közé határt akarunk vonni, akkor általában azokat az anyagokat nevezzük makromolekuláknak, amelyeknek relatív molekulatömege 10000 felett van, vagyis molekulái ezer vagy még ennél több atomból épülnek fel. Nagyjából ez az a határ, mely felett olyan jellemző tulajdonságok lépnek fel, melyek azt indokolják, hogy ezen molekulák fizikai kémiáját külön tudományágként kell kezelnünk. A makromolekulák szerkezete ugyanazon elemi kölcsönhatások révén alakul ki, mint amelyek a kis molekulájú anyagok molekuláiban is hatnak. Egy adott összetételű makromolekula kémiai szerkezete szinte kimeríthetetlenül változatos lehet, például a fehérjemolekulák izomerjeinek a száma gyakorlatilag végtelen. Egyszerűbb szerkezetű polimereknél is igen nagy lehet az izomerek száma. Ez a szám még megsokszorozódik, ha figyelembe vesszük a molekula térszerkezetéből adódó változásokat is. Az anyag e határtalan sokféleségével a makromolekulák figyelemreméltó kémiai stabilitása, ezen keresztül állandósága is párosul. Annak ellenére, hogy a polimerek szerkezete végtelenül változatos lehet, mégis rendelkeznek olyan, kémiai minőségtől független, általános tulajdonságokkal, amelyek megkülönböztetik őket a kis molekulájú anyagoktól.

Először a XIX. század végén *F. A. Kekulé* és *E. Fischer* feltételezték, hogy az életfontosságú keményítő, cellulóz és fehérjék hosszú láncokból állnak, és e vegyületek speciális tulajdonságaiért ez a különös szerkezet a felelős és ettől kezdve kezdett kibontakozni polimerek fizikája és fizikai kémiája, önálló tudományággá a 40-es években váltak. Fejlődésük a kolloidkémia alapjain indult meg. A későbbiek során az egyre modernebb analitikai módszerek megjelenésének köszönhetően tisztázódtak a makromolekulás rendszerek alapvető szerkezeti sajátosságai, kialakultak a polimerfizika és fizikai kémia részterületei: a mikro- és a makroszerkezet vizsgálata, a mechanikai és termodinamikai tulajdonságok tanulmányozása, a hőtani, elektromos és mágneses jellemzők leírása. Az utóbbi időkben előtérbe került az adalékolt rendszerek, a töltött és erősített makromolekulák kutatása, emellett egyre nagyobb szerepe van a polimer-mérnökségben a nano-technológiának is.

A különböző polimerek rendkívül sokoldalúak és változatos tulajdonságokkal rendelkeznek. Előfordulhat, hogy ugyanazon típus más fizikai állapotban teljesen eltérő tulajdonságokat mutat. Például egy gumi Young modulusza, ha csak pár százalékkal nyújtják meg, 10 MPa körüli értéket vesz fel, de egy folyadékkristályos polimer esetén ez lehet akár 350 GPa vagy ennél még jóval nagyobb is. Még nagyobb tartományban változhat az

elektromos vezetés. A legjobb szigetelő fajlagos elektromos vezetése $10^{-18} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, ami egy adalékanyagot tartalmazó poliacetilén esetén $10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, azaz 10^{22} -szer nagyobb.

A makromolekulák lehetnek élő szervezet által termelt úgynevezett bio- vagy a vegyipar által előállított szintetikus polimerek. Az első kategóriába tartozik például a selyem, a gyapjú, a természetes gumi, a cellulóz, a keményítő. Az ilyen alapanyagokat felhasználás előtt általában csak kis mértékben módosítják, de ezek lebontásával is előállíthatnak további termékeket. A szintetikus úton létrehozott polimerek feladata eleinte a természetes polimerek helyettesítése volt, de mára már kinőtték ezt a szerepet, és az egyik legjelentősebb szerkezeti anyagok csoportjává váltak [2-4].

2.3 Polimerek fizikai állapotai

A polimerek szerkezetüktől és molekulái hőmozgásának jellegétől függően különböző fizikai állapotban lehetnek. Szerkezetük alapvetően kétféle: kristályos (rendezett) vagy amorf (rendezetlen). A kristályos polimerekben hosszú távú rendezettség mutatható ki, míg az amorf polimerekre csak a folyadékokhoz hasonló, közeli rendezettség jellemző. A kristályos polimerek olvadáspontjuk (T_m) felett megolvadnak, a kristallitok szétesnek, a polimer amorf, rendezetlen szerkezetűvé válik. A molekulák jellegzetes szerkezete miatt a polimereknek mind amorf, mind a kristályos állapota eltér a kismolekulájú anyagok hasonló állapotától. Az amorf polimerek rendezettebb szerkezetűek a kismolekulájú anyagoknál, ugyanakkor a kristályos polimerek kevésbé tökéletes kristályszerkezetet hoznak létre, a háromdimenziós rendezettség nem terjed ki a polimer egészére.

A polimerek fizikai állapotát szerkezeti sajátságok mellett meghatározó másik tényező a láncok hőmozgásának jellege. Polimerek esetében a molekulák nagymértékű hajlékonysága következtében a hőmozgás minőségileg új formája jelenik meg. A láncok egyes szakaszai, a szegmensek önálló mozgást végezhetnek, anélkül, hogy közben a molekula egésze elmozdulna. A hőmozgásnak ezen formája a mikro Brown-mozgás [2].

2.3.1 Polimerek rugalmassága, az üvegesedés

A szegmensmozgásnak természetesen van energiaigénye, mivel a kötések körüli rotáció gátolt. Azt a hőmérsékletet, illetve hőmérséklet-tartományt, amely felett a környezetből származó termikus energia elegendő a rotáció energiaigényének fedezéséhez, üvegesedési hőmérsékletnek (T_g) nevezzük. Az amorf polimerek T_g alatti hőmérsékleten üvegszerű állapotban vannak. Ekkor a szegmensmozgás be van fagyva, a polimer atomjai a befagyott állapot körül rezgő mozgást végeznek. Külső feszültség hatására a molekulák építőelemei kis

mértékben távolodnak el eredeti helyükből, s a deformáló erő megszűnése után pillanatszerűen térnek vissza eredeti helyzetükbe, azaz a deformáció reverzibilis. Az üvegállapotú polimer rugalmassági modulusa 10^9 - 10^{10} Pa.

Nagy hőmérsékleten a termikus energia elegendő lehet a molekula egészének elmozdulásához (makro Brown-mozgás), s a polimer folyékony állapotba kerül. Azt a hőmérsékletet, ill. hőmérséklet-tartományt, amely felett a makro-Brown mozgás dominánssá válik, folyási hőmérsékletnek (T_f) nevezzük. A folyási hőmérséklet felett külső feszültség hatására nagymértékű, irreverzibilis deformáció, folyás következik be.

A T_g és a T_f közötti tartományban, az ún. gumirugalmas tartományban, a termikus mozgás alapvető formája a szegmensek mikro Brown-mozgása. Az állandó szegmensmozgás következtében a láncok természetes állapota a gomolyállapot. Feszültség hatására az összegombolyodott makromolekulák részlegesen kiegyenesednek, majd a feszültség megszűnése után ismét visszanyerik eredeti gombolyodottsági fokukat. A gumirugalmas polimerek nagymértékű, reverzibilis deformációja tehát a polimerláncok hajlékonyságának tulajdonítható. A rugalmassági modulus 10^5 - 10^6 Pa, azaz 3-4 nagyságrenddel kisebb, mint üveges állapotban. Mivel a szegmensek átrendeződése nem pillanatszerű, a gumirugalmas polimerek deformációs tulajdonságai időfüggők, a termikus mozgás és a polimer tulajdonságai tehát szorosan összefüggnek egymással.

A deformáció molekuláris szintű mechanizmusa szerint három deformációfajta fellépésével kell számolni: rugalmas deformációval, gumirugalmas deformációval és folyással (maradó deformációval). A rugalmas deformáció és a folyás közösleges kismolekulájú anyagokon is megfigyelhető, a gumirugalmas deformáció csak a polimerekre jellemző. A polimer fizikai állapotától függ, hogy melyik deformációfajta dominál. Lineáris polimereknél a deformáció mindig folyással párosul. Térhálós polimereknél, amennyiben a láncokat kovalens kötések kapcsolják össze, folyás kémiai bomlás nélkül nem következik be [2].

2.3.2 Polimerek rendezett szerkezete, a hideg kristályosodás

Egyes polimerek esetén megfigyelhető (pl.: poli(etilén-tereftalát)) egy kristályszerkezet kialakulása, melynek hőmérséklettartománya közelebb esik az üveges átalakulásához, mint az olvadásponthoz, ennek köszönhetően ezt az átmenetet „hideg” kristályosodásnak nevezik. A folyamat során az amorf polimer hányad alakul rendezett szerkezetté. Ez az átalakulás mindig exoterm. Mivel az amorf tartalom a polimer előéletétől függ, hőmérséklettartománya, nagysága ugyanúgy jellemző az adott mintára, mint az üveges átalakulás.

A polimer kémiai szerkezete meghatározza, hogy az adott polimer amorf vagy kristályos (részlegesen kristályos). A fázisállapotot a molekuláris szerkezet és a termodinamikai állapot határozza meg. A polimerek kristályos állapota (háromdimenziós, hosszú távú rendezettség) sokban eltér a kismolekulájú anyagokétól. A polimer lánc nagyméretű, ezért a rácspontokban a molekulának csak egy része helyezkedik el. A makromolekula akár több kristalliton is áthaladhat. A kristályos polimerek mindig kétfázisú rendszerek, a kristályos fázis mellett jelen van amorf fázis is.

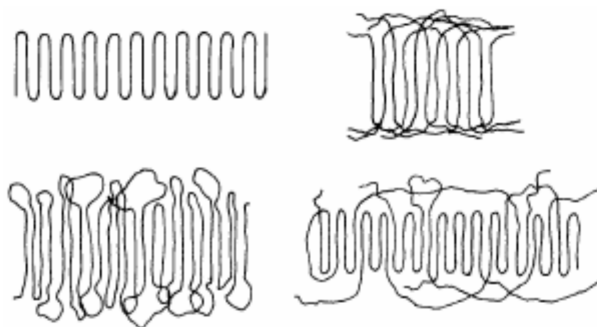
A kristályosodásnak alapvető feltétele a polimer lánc szabályos szerkezete. Ilyen szerkezeti tényezők például a lánc lineáris szerkezete, a monomer egységek szabályos elrendeződése. A kristályosodás másik feltétele a kinetikai tényező. A polimer láncoknak megfelelő mozgékonyysággal kell rendelkezniük, hogy kristályrácsot alkossanak. A kristályosodásnak az üvegesedési hőmérséklet (T_g) felett kell lejátszódnia, amikor még a szegmensmozgások aktívak. Polimerek kristályosodásakor a párhuzamosan elhelyezkedő polimer láncok hoznak létre kristályrácsot, és a kristályrács egyik tengelyének irányában helyezkednek el. Egyes polimer láncok spirális felépítésűek is lehetnek (pl. polipropilén).

A kristályosodás során kialakuló lánchibák főleg a kristallitok szélén alakulnak ki, ezért a kristályokat többnyire amorf fázis köti össze, ezért beszélhetünk részlegesen kristályos polimerekről. A kristályos polimerek tehát kétfázisú rendszernek tekinthetők. A részlegesen kristályos polimerek általában keményebbek, ütésállóbbak és szilárdabbak, mint az amorf polimerek. Nagyobb szakadási nyúlás, jobb vegyszerállóság, hőállóság jellemzi őket, a feszültségkorrózióra is kevésbé hajlamosak.

A kristályos és az amorf fázis arányát a kristályossági fokkal jellemezhetjük. A részlegesen kristályos polimerek kristályossági foka általában 30% és 60% közötti. A kristályossági fok növekedésével kisebb a duzzadás az oldószerekben, növekszik a vetemedési hajlam, nő a szakítószilárdság és a merevség, jobb a gáz- és a gőzzáró képesség, de csökken az ütésállóság, a szakadási nyúlás és az átlátszóság. A kristályossági fok csak egy átlagos mérőszám. A részlegesen kristályos polimerben a kristályos és az amorf részek mellett számos átmeneti, köztes, részben rendezett vagy rendezetlen állapotok lehetnek. Ezeket a kristályossági fok egyértelműen nem jellemezheti [5].

2.3.3 Kristályos polimerek legfontosabb morfológiai képződményei

Lapkristályok, egykristályok: Egykristályok elsősorban a híg oldatokból történő kristályosításnál képződnek. A kristályok vastagsága függ a kristályosítás hőmérsékletétől, nagyságrendileg 10 nm. A láncmolekulák nem a lamella hosszanti irányában, hanem a vastagságában orientáltak. Egy molekula 1000 nm hosszú is lehet, aminek következtében lánchajtogatódás alakul ki (1. ábra) [6].



1. ábra. A polimer molekulák lánchajtogatódásának vázlata [7]

Fibrilláris krisztallitok: Fibrilláris kristályokban a kristály hossz tengelyének irányában helyezkednek el a polimer láncok. Egyes polimerek kristályosodásakor a fibrillák képződése domináló lehet. A fibrillák a szferolitok szerkezet alapvető egységeinek tekinthetők. A fibrillákból elágazások és csavarodások alakulhatnak ki.

Szferolitok: A polimer ömledék kristályosodásakor leggyakrabban megfigyelhető morfológiai képződmények a szferolitok (2. ábra).



2. ábra. A szferolit szerkezete [7]

A polimerek kristályosodásakor keletkező szferolitok mérete 10-100 μm -t is elérheti. A szferolitoknak két fő típusa ismeretes: radiális és gyűrűs szferolitok. A szferolit kialakulása fibrilláris rendeződés eredménye. A fibrillák a középponti gócból radiális irányba tovaterjedve

alakítják ki a szferolitot. Lassú növekedésnél a fibrillák vastagok, így megfigyelhetők mikroszkóppal.

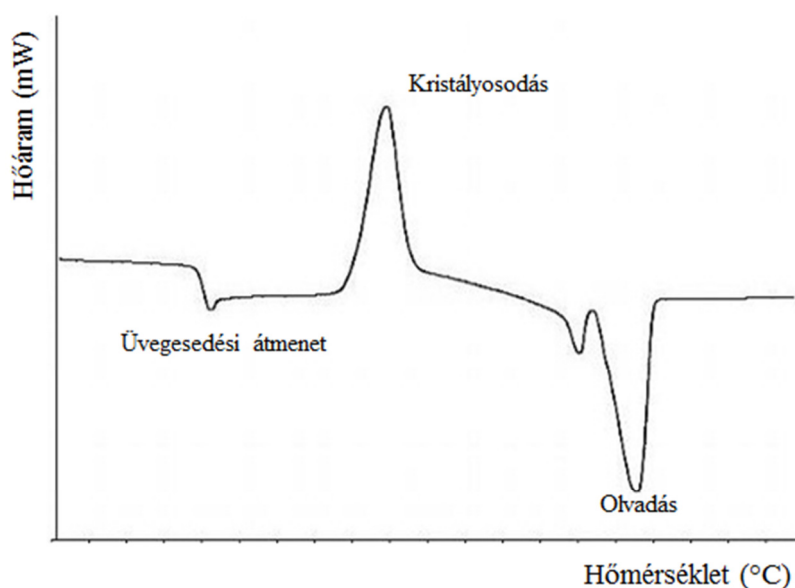
2.3.4 A rendezett szerkezet megszűnése, az olvadási tartomány

Olvadás csak olyan polimerekben jelentkezik, amelyek részlegesen kristályosak, vagyis a makromolekulák legalább részben rendezetten helyezkednek el bennük. Az olvadáspont (T_m) az a hőmérséklet, ahol a szilárd polimer folyékonnyá válik. Kismolekulájú szilárd testek átalakulása nagyon gyorsan bekövetkezik, amikor az anyag hőmérséklete eléri az olvadáspontot. Az ilyen átalakulást a termodinamikában elsőrendű fázisátmenetnek nevezik.

Hasonló átmenet nyilvánvalóan jelen van a részlegesen kristályos polimerekben is, de tekintettel arra, hogy az olvadáspontot számos paraméter befolyásolja (elsősorban a kristályos fázisok mérete és rendezettsége), nem lehet egy éles olvadáspontot kijelölni. Tekintett arra, hogy a molekulák és a kristályok mérete bizonyos eloszlást mutat, és a kristályhibák is sokfélék lehetnek, inkább olvadási tartományról, mint olvadáspontról lehet beszélni, amely a polimer jellegzetességeitől függően szűkebb vagy szélesebb lehet. A polimerek esetén szokásos anyagi jellemzőként egy úgynevezett termodinamikai vagy egyensúlyi olvadáspontot definiálni. Ennek meghatározása extrapolációs módszerrel történik. (Gibbs–Thomson-közelítés [8], vagy a Hoffman–Weeks módszer [9]).

2.3.5 Polimerek fizikai tulajdonságainak kalorimetriás vizsgálata

A polimer fizikai állapotának jellegzetességei jól tanulmányozhatók a kalorimetria segítségével. A 3. ábra egy polimer jellemző DSC görbe lefutását mutatja.



3. ábra Egy polimer jellemző DSC görbéje

2.3.6 Az üveges átalakulás vizsgálata differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC)

Az üveges átalakulás annak a hőmérsékletnek felel meg, amelynél az amorf vagy részlegesen kristályos polimer az üveges állapotból gumielasztikus állapotba kerül, vagyis ahol a mikro Brown-mozgás elkezdődik. Az üvegesedési átmenet másodrendű fázisátalakulás, ami termodinamikailag annyit jelent, hogy a Gibbs-féle szabadentalpia mellett annak hőmérséklet és nyomás szerinti első deriváltjai, az entrópia és a térfogat is folytonosak, de a második deriváltak nem folytonosak az adott hőmérsékleti értéknél (2 és 3) [17].

$$G, S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \text{ és } V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \text{ folytonos} \quad (2)$$

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \text{ és } C_p = \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \text{ nem folytonos} \quad (3)$$

A gyakorlatban ez nem egy diszkrét hőmérsékletet jelent, hanem egy hőmérséklet tartományt. Az üveges átalakulás hőmérsékletén bekövetkező hőkapacitás változás (ΔC_p) nagysága, a DSC görbe alakja nagymértékben függ a kísérleti körülményektől. Ezen felül következtetéseket lehet levonni belőle a vizsgált minta előéletéről, mint azt az ezzel kapcsolatos kísérleti eredmények is igazolják [11,12].

Az átalakulás során bekövetkező hőkapacitás változás az összetett konformációs és rezgési hatások eredménye [13,14]. Az üveges állapotban a relaxációs idő években mérhető, míg folyadék állapotban ugyanez a másodperc tört részének felel meg. Nagyon lényeges eleme a DSC mérésnek, hogy ezt az időkülönbséget lecsökkenti, várható tehát, hogy a felfűtési sebesség hatással lesz a T_g értékére. A gyakorlat is ezt igazolja [15, 16], növelve a fűtési, illetve a hűtési sebességet növekszik T_g hőmérséklete. Ezért mindig meg kell adni a pontos kísérleti körülményeket. A tényleges üvegesedési hőmérséklet a $T(1/2\Delta C_p)(midpoint)$ hőmérséklet fogadható el [18].

2.3.7 A hideg kristályosodás kalorimetriás vizsgálata

A különböző szerkezetű és összetételű polimerek jól jellemezhetőek a hidegkristályosodási tartományuk vizsgálatával. A kalorimetriás vizsgálatok lehetővé teszik adott polimer esetén, hogy megfigyeljük milyen kristályosodási mechanizmus megy végbe az átmenet során. A különböző adalék vagy töltőanyagok a kristályosodási folyamatokat szignifikánsan befolyásolhatják, ezért a termoanalitikai módszerek útmutatást adhatnak arra, hogy milyen arányban alkalmazzuk a különböző segédanyagokat.

A polimerek DSC vizsgálata során kapott görbén a hideg kristályosodás egy felfele mutató exoterm csúcsként jelentkezik (3. ábra). A görbe csúcspontjához tartozó hőmérséklet érték a hidegkristályosodás hőmérséklete (T_{cc}), a csúcs alatti terület pedig a folyamat entalpiaváltozásával egyezik meg (ΔH_{cc}), melyet integrálással kaphatunk meg. Ezen értékeket eltérhetnek különböző felfűtési sebességek esetén vagy azonos bázisú, de eltérő mennyiségű segédanyagokat tartalmazó polimerek esetén.[19].

2.3.8 A kristályosodás kinetikájának vizsgálata

A polimer kompozitok kristályosodási folyamatának kinetikai leírása nagy jelentőséggel bír. A polimerek kinetikai tulajdonságai nagymértékben függenek az előállításának körülményeitől.

A kinetika modellezése fontos szerepet játszik analitikai módszerekben, továbbá gyártási eljárások tervezésében. Ezt a folyamatot jelentősen befolyásolhatják a különböző töltő anyagok [20-26]. Szilárd testek átalakulása rendszerint egy egy lépéses kinetikai egyenlettel írható le (4),

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

ahol $k(T)$ a reakció sebességi állandó t az idő, T a hőmérséklet, α az amorf fázisból kristályfázisba való átalakulás mértéke, $f(\alpha)$ pedig a folyamat mechanizmusával kapcsolatos reakció modell. A reakció sebességi állandó explicit hőmérséklet függése kifejezhető az Arrhenius-egyenlettel (5),

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

ahol A a pre-exponenciális tag, E az aktiválási energia, R pedig az egyetemes gázállandó. Nem izoterm körülmények esetén az 5 egyenletben $d\alpha/dt$ kifejezés β -ként irandó, ahol $\beta = dT/dt$ a felfűtési sebességet jelenti. A kinetikai folyamat előrehaladtának mértéke arányos a minta tömegével normalizált mért hőáram ($\varphi = [W/g]$) értékével (6).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\varphi}{\Delta H_c} \quad (6)$$

A ΔH_c megfelel a kristályosodási folyamat során bekövetkező teljes entalpiaváltozásnak. A konverzió mértékét (α) könnyen megkaphatjuk a termikus analízis során mért görbe parciális integrálásával.

A kristályosodási kinetikát rendszerint Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [27,28] által meghatározott általános nukleáció - növekedés modellel lehet leírni. Ez a modell kifejezi konverzió mértékének időfüggését (7),

$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (7)$$

ahol k a kristályosság fokát kifejező Avrami-állandó. Ez a konstans függvénye a hőmérsékletnek, a nukleáció gyakoriságának és a kristálynövekedés mértékének. A kitevőben lévő n az Avrami-exponens, ami a nukleáció gyakoriságát és/vagy a kristálynövekedés morfológiáját tükrözi.

Meg kell jegyezni, hogy k és n konstansok specifikusak egy adott kristály morfológia és nukleáció típusra meghatározott kristályosodási körülmények mellett [10] és az eredeti elmélet szerint az n értéke 1 és 4 közötti egész szám lehet. Az izoterm és nem izoterm kristályosodás esetén k és n paraméterek fizikai tartalma nem egyezik, mivel anizoterm kristályosodás esetén a hőmérséklet folyamatosan változik [24]. Utóbbi esetén a k és n paramétereket illeszteni kell a mért adatokhoz, azonban a 6 egyenlet továbbra is betekintést nyújt a nem izoterm kristályosodás kinetikájába, ha azonban az idő szerint deriváljuk, akkor megkapjuk az Avrami sebességi egyenletet (8).

$$\frac{d\alpha}{dt} = kn(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \quad (8)$$

Az úgynevezett JMA-egyenlet (7) következtetésképpen használható a termikus kristályosodás formai leírására. Hangsúlyozni kell azonban, hogy a JMA-egyenlet a következő feltételezések esetén érvényes: (a) izoterm kristályosodási feltételek esetén (b) a növekvő kristályokban alacsony az anizotrópia (c) a diszperz másod fázisú részekben a homogén vagy heterogén nukleáció véletlenszerű és (d) az új fázis növekedését az időtől függetlenül a hőmérséklet szabályozza. Henderson bebizonyította [29,30], hogy a JMA-egyenlet kiterjeszthető nem izoterm körülményekre, feltételezve, hogy az egész nukleációs folyamat a kezdeti szakaszba játszódik le és a későbbiekben elhanyagolhatóvá válik. A kristályosodás fokát a hőmérséklet szabályozza és független a vizsgált minta termikus előéletétől. Bár a JMA-egyenlet alkalmazhatóságának határai jól ismertek, a gyakorlatban mégis nehezen ellenőrizhető, hogy a kívánt kritériumok megfelelően teljesülnek-e. Számos eljárás született a JMA-modell használhatóságának vizsgálatára.

A legismertebb vizsgálati módszer anizoterm adatok ellenőrzésére az Avrami-összefüggés linearizálása *Matusita* tett először javaslatot [31] a JMA-egyenlet nem izoterm kristályosodásra történő kiterjesztésére, a következő képlet segítségével (9),

$$\ln[- \ln(1 - \alpha)] = -n \ln(\beta) - 1,052m \frac{E_c}{RT} + konstans \quad (9)$$

ahol α a kristályosodott frakció mértéke adott hőmérsékleten, m és n numerikus faktorok melyek a nukleációs folyamattól és a növekedési morfológiától függnnek. Itt n egyenlő $(m + 1)$ edzett üveg esetén, gócok képződésének hiányában, és n egyenlő m -mel, üveg esetén elég nagy számú gócok esetén, továbbá m értéke megegyezik a növekedés dimenzióinak számával, vagyis 1, 2, vagy 3. Az $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ -t a hőmérséklet reciprokanak $(1/T)$ függvényében ábrázolva egy egyenest kell kapnunk. Ennek ellenére jól ismert, hogy a kettős logaritmus függvény általában nem túl érzékeny a finom eltérések esetén. Ebből az okból elvárható, hogy az ábrázolt egyenes tartsa a linearitást abban az esetben is, ha a JMA-modell feltételei nem teljesülnek.

Egy másik, a JMA-modell alkalmazhatóságának vizsgáló módszer az $y = (\alpha)$ és a $z(\varphi)$ függvényeken alapszik. Figyelembe véve a 4-5 egyenleteket, a JMA-összefüggés a következőképpen írható fel (10),

$$\varphi = \Delta H_c A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (10)$$

ahol az $f(\alpha)$ függvény JMA-modell algebrai kifejezése (11).

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \quad (11)$$

Nem izoterm körülmények közt a $f(\alpha)$ függvénynek invariánsnak kell lennie a kísérlet körülményeire, mint például a minta tömege vagy a felfűtési sebesség. *Malek és mtsi.* megmutatták [32-34], hogy a $\varphi(t)$ és $\varphi(T)$ arányosak az $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvényekkel, melyek előállíthatók a DSC adatainak egyszerű transzformációjával. Nem izoterm körülmények esetén ezen függvények következőképp definiálhatók (12 és 13).

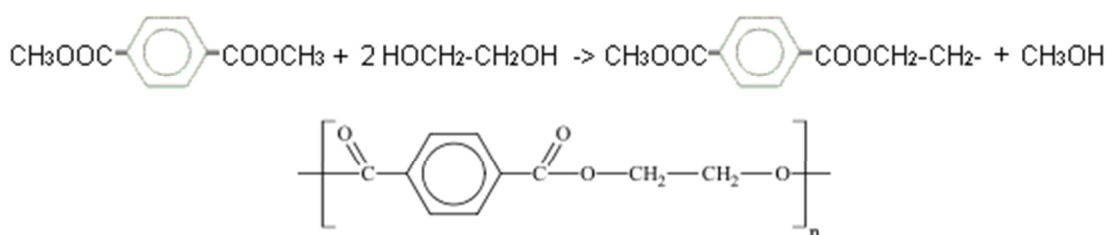
$$y(\alpha) = \varphi \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right) \quad (12)$$

$$z(\alpha) = \varphi T^2 \quad (13)$$

Gyakorlati megfontolásból az $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvények a 0-1 tartományra lettek normalizálva. Az $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvények maximumait α_M és α_p^∞ -nel definiálták. A $z(\alpha)$ függvény maximuma $\alpha_p^\infty = 0,632$ a JMA-modell jellegzetes konstansa [33,35].

2.4 Polietilén-tereftalát (PET)

A poli(etilén-tereftalát) (PET) az egyik legfontosabb műszeripari és általános gépipari szerkezeti anyag, mely szemikristályos változatának kedvező tulajdonságainak köszönhető. Nagyon elterjedt még az élelmiszer-iparban is csomagoló és műanyag flakonok anyagaként. A PET hőre lágyuló polimer gyanta, mely a telített poliészterek családjába tartozik. Az elnevezése megtévesztő lehet, mivel polietilént nem tartalmaz, ezért tudományos közleményekben gyakran írják poli(etilén-tereftalát)-ként. A poli(etilén-tereftalát)-ot tereftálsav és etilénglikol polikondenzációjával hozzák létre, miközben egy metanol lép ki. (4. ábra).



4. ábra A poli(etilén-tereftalát) előállítása és monomerje

Változó hőmérsékleten és nyomáson lehet növelni a polimerizációfokot és ezzel együtt a molekulatömeget. A legnagyobb követelményeknek eleget tevő PET típusokat, többek között a palackgyártásra alkalmas típusokat ún. szilárd fázisú polimerizációval (solid state polymerisation, SSP) állítják elő. Mivel a tiszta PET homopolimer viszonylag rideg, és lassú kristályosodása miatt nem mindig könnyen kezelhető, gyakran használnak kopolimereket (pl. naftalin-dikarbonsavat vagy izoftálsavat tartalmazó kopolimereket). A PET feldolgozásához különböző módszereket használnak: extrúziót, fröccsöntést és fűvást. Az extrúzión belül alkalmaznak szálhúzást, lemezextrúziót, habosított extrúziót. A fröccsöntött PET önmagában nem túl hasznos anyag, mert a gyors hűlés miatt nincs idő a kristályosodásra. Ezt vagy utólagos hőkezeléssel, vagy gócképzők (pl. 1,5-pentándiol vagy 1,8-oktándiol) hozzáadásával segítik elő. A palackgyártásban leggyakrabban a fűvást alkalmazzák, ahol előformát extrudálnak, és azt fújják bele a hideg szerszámba.

Fő jellemzői közé tartozik a nagy mechanikai szilárdság, jó mérettartási és folyási szilárdság, alacsony és állandó csúszó-súrlódási tényező, nagy kopásállóság, igen nagyfokú mérettartás, fiziológiailag semleges és elhanyagolhatóan kicsi a vízfelvétele. A poli(etilén-tereftalát)-ra jellemző fizikai tulajdonságokat az 1. táblázat tartalmazza.

1.táblázat A PET jellemző fizikai tulajdonságai

Tulajdonság	Egység, (módszer)	Érték
Monomer molekulatömege	g/mol	192
Mark-Houwkin k-érték	ml/mol	$3,72 \times 10^{-2}$
Mark-Houwkin a-érték	-	0,3
Tömegátlag-molekulatömeg	g/mol	30.000-80.000
Sűrűség	g/cm ³	1,41
Üvegesedési hőmérséklet	°C (DSC)	69-115
Olvadáspont	°C (DSC)	265
Olvadáshő	J/g	166
Olvadáspont	MPa	50
Szakítószilárdság	MPa	1700
Nyúlás a folyáshatáron	%	4
Ütésállóság	J/m (ASTM D256-86)	90
Vízfelvétel (24 óra után)	%	0,5

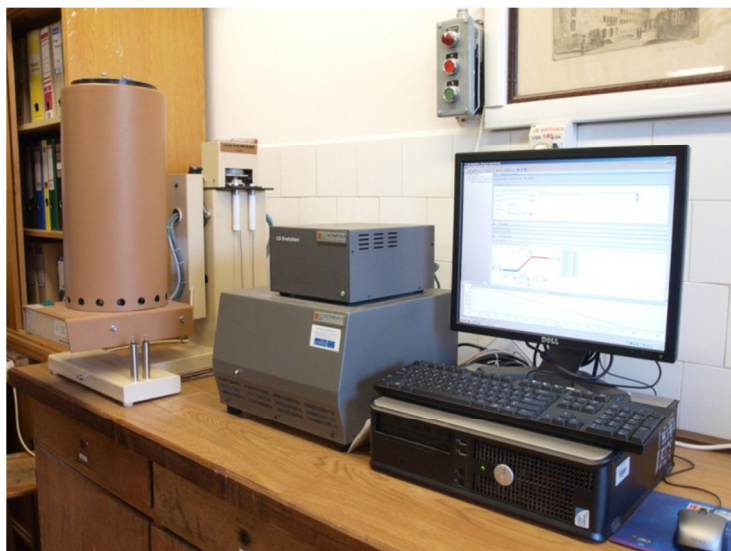
3. Kísérleti rész

Munkám során különböző módon gyártott PET polimer minták termikus tulajdonságait vizsgáltam differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC). Feladatom részét képezte mérési módszerek kidolgozása az adott minták esetén. Az elvégzett mérések leírását adalék és töltőanyagokat nem tartalmazó tiszta poli(etilén-tereftalát) mintákon keresztül mutatom be.

3.1 Kísérleti berendezés

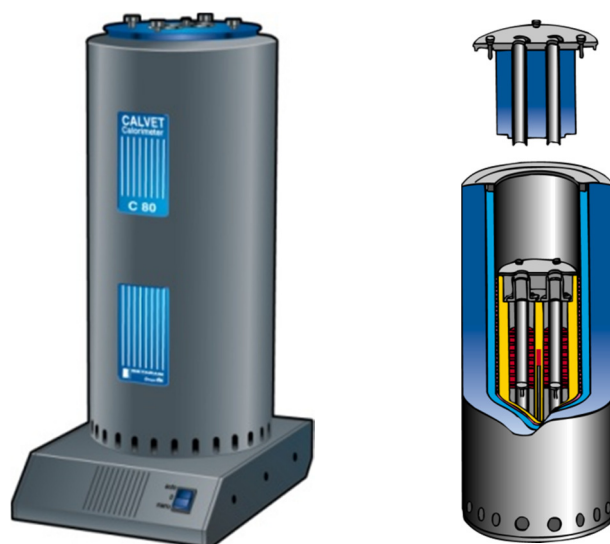
3.1.1 Setaram C80 D nagynyomású reakció kaloriméter

A Pannon Egyetem, Mérnöki Kar Fizikai Kémiai Intézeti Tanszékén lévő, Magyarországon egyedülálló nagynyomású reakció kalorimétert (SETARAM C80 D) használtam kísérleteim során. A mérőberendezés SETARAM C80 D nagynyomású reakció-, és elegyítési kaloriméter, amely 2011-ben lett felszerelve egy új vezérlő egységgel és az adatfeldolgozást végző számítógéppel (5. ábra). A számítógépen a vezérlést végző programon kívül megtalálható még a Calisto Thermal Analysis software nevű kiértékelő program, mely többféle matematikai programcsomagot tartalmaz, amelyek a kiértékelést segítik.



5. ábra SETARAM C80 D kaloriméter a vezérlő és kiszolgáló perifériákkal

A C80 D kaloriméter (6. ábra) a hőáram-mérés elvét alkalmazó Calvet típusú családba tartozik, azoknak egy korszerű fajtája. Fő eleme a hőáram-érzékelőket övező, a hő vezetését biztosító kaloriméter-blokk, amelyet fűtőelemek és szigetelő rétegek vesznek körül. A vizsgálandó mintát tartalmazó kísérleti cellát a kaloriméter-blokk egyik, hőáram-érzékelőkkel körülvett hengeres furatába helyezik. Egy hasonló, de minta nélküli referencia cella kerül a blokk másik hengeres furatába. Elegyítési folyamatok és kémiai reakciók vizsgálatához a C80 D kaloriméter egy elektromos motor által meghajtott forgató tengelyre erősíthető.



6. ábra A C80 D nagynyomású reakció kaloriméter

3.1.2 A kaloriméter működési elve

A C80 D kaloriméter működésének alapja a CALVET-elv, azaz a hőáram különbség mérése. Amikor a cellákban hőfejlődéssel járó folyamatok játszódnak le, Q hőáram jön létre a cella és a kaloriméter közötti hőmérséklet különbségek hatására. Az egyes termoelemeken a hőáram hatására feszültségkülönbség jön létre. A teljes feszültségkülönbséget ezek összege adja meg. A hőáram-feszültség arányossági tényezőt a készülék kalibrálásával határozhatjuk meg. A kalibrációhoz az elektromos áram hőhatását, az ún. Joule-effektust használjuk fel, amely speciális, erre a célra szolgáló cellával történik. A cella belsejében egy ismert ellenállású huzal helyezkedik el, amelyben a meghatározott áramerősség és feszültség hatására fejlődő hő kiszámítható.

A hőáram –adatok (Q) idő (t) szerinti integrálja (a hőáram vs.idő görbe alatti terület nagysága) adja meg a minta 1 K-es hőmérséklet-növeléséhez szükséges teljes hőt, azaz a felmelegítési entalpia-változást (14).

$$\Delta h_{TO} = \int_{t_0}^{t_1} Q(t) dt \quad (14)$$

A mérőcellában lévő, ismert mennyiségű minta tömegével (m_{TO}) és a felmelegítés során regisztrált hőmérséklet-változás (ΔT) értékkel történő osztás után jutunk a minta izobár fajlagos hőkapacitásának adott hőmérséklet-tartományra vonatkozó értékéhez (15).

$$C_{p,TO} = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p = \frac{\Delta h_{TO}}{m_{TO} \Delta T} \quad (15)$$

Pontosabb lesz a mérés ($\Delta C_p < 2\%$), ha az üres cellapárt is felmelegítjük az adott hőmérséklet-tartományra, és az üres cellák tömegkülönbségéből eredő felmelegítési entalpiát (Δh^0) levonjuk a mért entalpia értékből (16).

$$C_{TO}^{mért} = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p = \frac{\Delta h_{TO} - \Delta h^0}{m_{TO} \Delta T} \quad (16)$$

A kalorimétert hőmérsékletre is kalibrálni kell. A kalibrációs méréseket három felfűtési sebességnél (0,1 °C/min, 0,5 °C/min, 1 °C/min) végeztük galliummal, indiummal, illetve ónnal. A bemért anyagmennyiség a gallium esetében 35,4 mg, az indium esetében 17,8 mg, az ón esetében pedig 1,13 mg volt. A kapott hőáramgörbéket lineáris alapvonal illesztés segítségével integráltuk, majd a csúcs maximumához tartozó értéket vettük a mért olvadáspontnak. A mért olvadáspont értékeket a felfűtési sebesség függvényében az alábbi táblázat tartalmazza (2. táblázat).

2 táblázat Mért olvadáspont adatok

Anyag	Felfűtési sebesség		
	0,1 °C/min	0,5 °C/min	1 °C/min
Gallium	30,540 °C	31,989 °C	33,415 °C
Indium	157,651 °C	158,618 °C	159,704 °C
Ón	233,411 °C	233,381 °C	235,994 °C

A gallium irodalmi adatok alapján vett olvadáspontja 29,7646 °C, az indiumé 156,5985 °C, az óné pedig 231,9681 °C. A mért olvadáspont értékek az irodalmitól való eltérését a felfűtési sebesség függvényében az alábbi 3. táblázat tartalmazza.

3 táblázat Mért olvadáspont eltérése az irodalmi értékektől

Anyag	Felfűtési sebesség		
	0,1 °C/min	0,5 °C/min	1 °C/min
Gallium	0,7754 °C	2,2239 °C	3,6504 °C
Indium	1,0525 °C	2,0195 °C	3,1055 °C
Ón	1,4429 °C	1,4129 °C	4,0259 °C

A mért adatok ismeretében az alábbi egyenletbe behelyettesítve a korrekcióhoz szükséges paraméterek számolhatóak (17),

$$\Delta T = b_0 + b_1 T + b_2 \beta + b_3 \beta^2 \quad (17)$$

ahol ΔT a mért hőmérséklet és az irodalmi érték közti különbség, β a felfűtési sebesség. A b_0 , b_1 , b_2 paramétereket a mért adatok alapján számoltuk, melynek eredményeit a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat Hőmérséklet-korrekciós koeficiens

Koefficiens	Illesztett érték
b_0	$9,387 \cdot 10^{-1}$
b_1	$2,293 \cdot 10^{-4}$
b_2	1,135
b_3	1,588

3.1.3 A Setaram C80 D kaloriméter műszaki adatai

Hőmérséklet- tartomány:	szobahőmérséklettől 300°C-ig (ventillátoros hűtéssel)
Felfűtési sebesség:	0,01-2°C/perc (0,01°C/perc lépésekkel)
Nyomás-tartomány:	0-100 bar 0-350 bar a nyomásérzékelővel ellátott cella esetén
Kaloriméter jel:	érzékelési küszöb: 10 μ W (μ J/s)
Hő-detektálási határ:	1 mJ (forgató egység nélkül), 5 mJ (forgató egységgel)
Idő állandó:	100 s (üres cella esetén), 250 s (tele cella esetén)
Kalibráció:	Joul-effektus segítségével
Cella-méreték:	hengermagasság: 80 mm, átmérő: 17 mm
Cella-típusok:	standard cella (kis és nagynyomású) vákuum cella (kis és nagynyomású) fluidum-áramlásos cella (kis és nagynyomású) keverő cella a forgató egységhez keverő cella membránnal keverő cella mechanikus keverővel keverő cella folyadékok egyesítésére (áramlásos) folyadék hőkapacitás mérő cella nyomás-érzékelővel ellátott cella (nagynyomású)
Cellák anyaga:	rozsdamentes acél (Z2 CND 17-12) Hastelloy C ötvözet
Munkaközeg:	gázok: statikus, dinamikus, nyomás alatti üzemmód inert gázok (argon, nitrogén, hélium, stb.) reaktív gázok (oxigén, hidrogén, stb.) folyadékok: statikus, dinamikus üzemmód

A C80 D kaloriméter felépítése lehetővé teszi számos olyan kísérleti segédeszköz csatlakozását, amelyek a környezettel való kapcsolattartáshoz szükségesek, mint a mechanikus csatlakozók, elektromos csatlakozás, fluidum áramoltatás. A berendezés széleskörű és állandó bővülő kísérleti lehetőségeket jelent a keverőmű felhasználásával, vagy anélkül, állandó vagy változtatott hőmérsékleten végzett, zárt vagy a külvilággal kapcsolatban

álló cellában lejátszódó folyamatok tanulmányozására, többféle halmazállapotú munkaközeg (folyadék, szilárd anyag vagy gáz) vizsgálható alkalmazásával. A tucatnyi különleges mérőcella korrozív közegek esetén is biztosítja tág határok közötti mérési és szimulációs lehetőségeket a felhasználók számára.

A készülék számítógép vezérlésű, működését olyan programcsomag vezérli (Calisto Data Equisation), amely előre programozható eljárások széles választékát kínálja. Ezen programcsomag csökkenthető a sorozatmérések ideje, lehetővé válik a kísérleti körülmények reprodukálása, és a felhasználóbarát programozás.

A kaloriméteres technika a kutatás számos területén használható, a készülék gazdag felszereltségének köszönhetően. Kutató és minőségvizsgáló laboratóriumok használják ipari folyamatok szimulációjára, termodinamikai mennyiségek mérésére, elegyek vizsgálatára a vegyipar számos területén (biztonságtechnika, reakciók), a petrolkémiai és az olajiparban, a gyógyszer- és élelmiszeriparban (gélek, emulziók), a robbanóanyag iparban (pirotechnika), a nukleáris és elektrokémiai iparokban (akkumulátorok, elemek), cement és építőiparban (hidratáció, kötés), a biológiai (fermentáció) és biokémiai folyamatokban (fehérjék, enzimek), az energia tárolásban (nap- és kémiai energia), ipari hőtechnológiák (hűtő/fűtő közegek) vizsgálatára. Néhány példa a C80 D kaloriméterrel elvégezhető mérésekre és alkalmazásokra:

- fázisátalakulások (olvadás, módosulátváltozás), hőmérlegének meghatározása
- szerves anyagok bomlása, a bomlást kísérő nyomásváltozás mérése
- hígítás, közömbösítés, nedvesítés, hidratáció
- folyadék-folyadék, folyadék-szilárd reakciók
- folyadék adszorpciója porózus anyagokon
- gázok adszorpciója katalizátorokon, zeolitokon
- fajlagos hőkapacitás mérése
- izoterm és nem-izoterm kinetika mérése
- polimerek, polimer kompozitok, műgyanták vizsgálata (polimerizáció, fázisátalakulások, kristályossági fok mérése)

3.2 Felhasznált anyagok

Méréseim során két, eltérő módszerrel előállított poli(etilén-tereftalát) mintát használtam (PET-01, és PET-02), melyek gyártásához ikercsigás extrúdert alkalmaztak, 15 min^{-1} fordulaton (7.ábra). A gyártási profiljuk megegyeztet, eltérés köztük a szerszám hőmérsékletében volt, az első minta esetén a szerszám hőmérséklete 260°C , a második esetén 255°C volt.



7. ábra A mérés során alkalmazott poli(etilén-tereftalát) minta (PET-02)

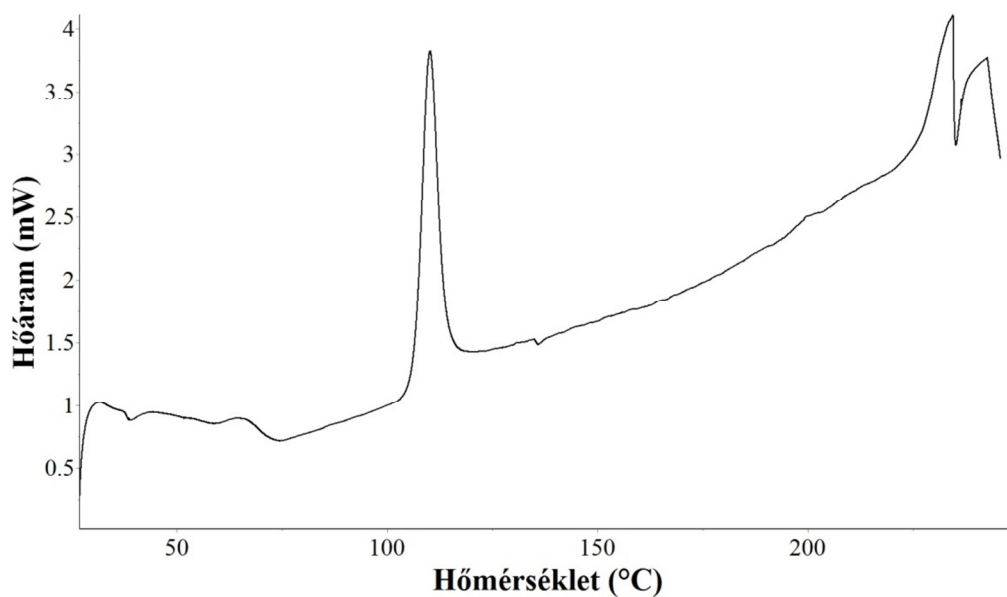
4. Eredmények értékelése

A kalorimetriás vizsgálatok esetén nagyon nagy jelentősége van, hogy a mérést milyen paraméterekkel végezzük. Főként polimerek esetén a különböző felfűtési sebességek más-más értékeket eredményeznek a minta fázisátmenetei során, ezért fontos hogy ezeket a paramétereket pontosan feljegyezzük.

4.1 PET-01

A mérés paraméterei

- Bemért minta tömege: 84,4mg
- Kezdeti hőmérséklet: 28°C
- Végso hőmérséklet: 250°C
- Felfűtési sebesség: $0,4^{\circ}\text{C}/\text{perc}$

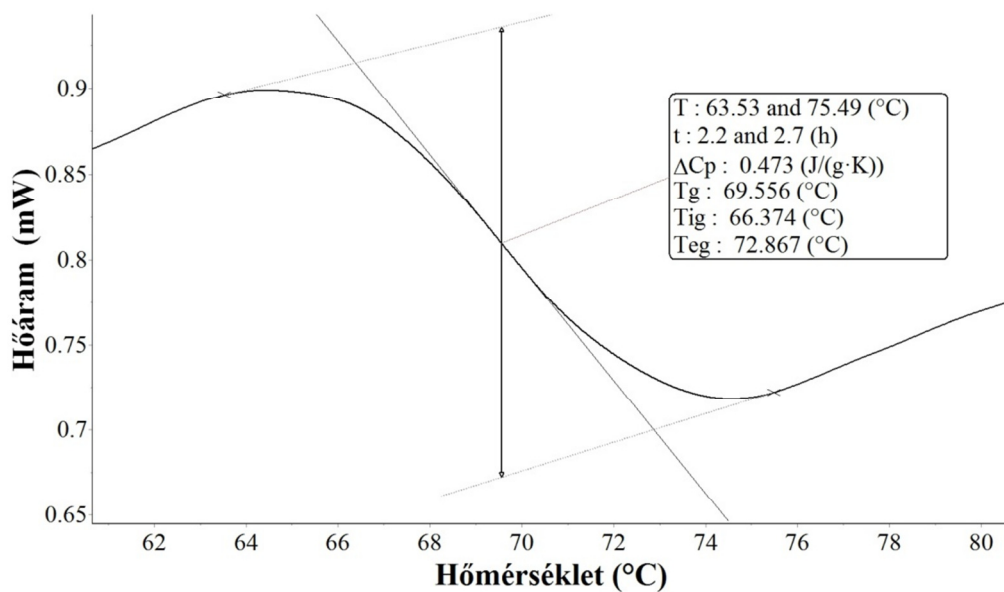


8. ábra PET-01 DSC görbéje

A 8. ábrán a minta 0,4 °C/min felfűtési sebesség mellett regisztrált DSC görbéje látható. A görbe elején megjelenő lépcső az üvegesedési átmenetet mutatja, majd ezt követi a hideg kristályosodási csúcs. A mérés előrehaladtával a DSC görbe exoterm irányba tolódik el. Itt a lassú felfűtésnek köszönhetően az olvadási folyamat lassan megy végbe, feltehetően több rövid egyensúlyi állapoton keresztül és az alapvonal az olvadék megjelenésének következtében kis mértékben eltolódik, mivel a polimer hőkapacitása olvadt állapotban alacsonyabb. A magas hőmérséklet és az oxidatív körülmények hatására a minta termikus stabilitását elveszti és különböző bomlási folyamatok is elkezdődhetnek. Ezen folyamatokra az adott kísérleti paraméterek mellett a DSC görbe nem ad pontos magyarázatot.

Üvegesedési tartomány

A DSC görbében 70 °C körüli tartományba, üvegesedési átmenetre jellemző lépcsőt láthatjuk. (9. ábra) Az átmenet paramétereinek meghatározására a kiértékelő szoftverben található matematikai programot használtam, amely a hőkapacitás változást a kijelölt pontban az átmenet előtti és az átmenet utáni alapvonalakat tangenciálisan meghosszabbítva, a kettő közötti eltérésből számolta. Az üvegesedés hőmérsékletét arra a hőmérsékletre kalkulálta, amely hőmérsékletig az $1/2 \Delta C_p$ bekövetkezett.



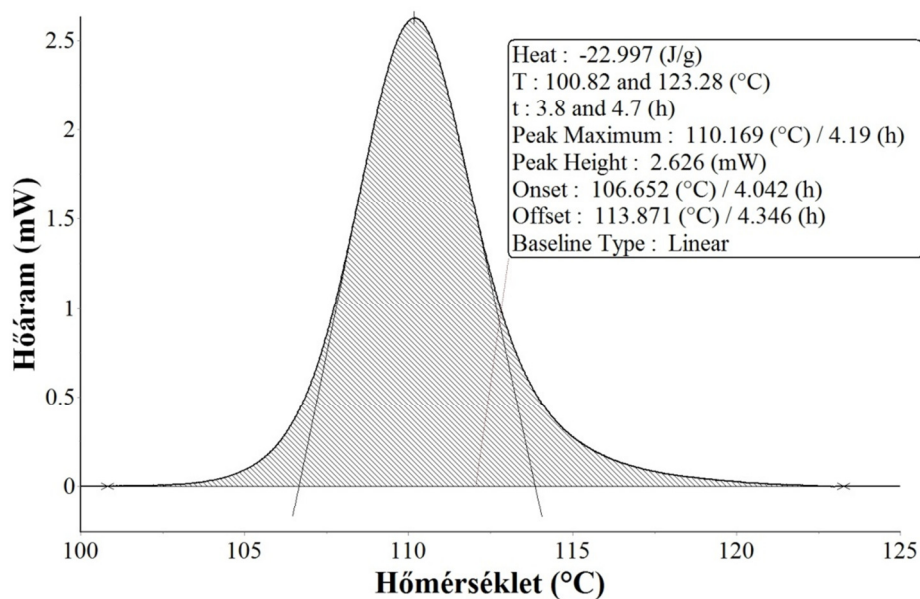
9. ábra PET-01 üvegesedési tartománya

A mért adatok

- Üvegesedés kezdeti hőmérséklete (T_{ig}): 66,4°C
- Üvegesedés befejeződésének hőmérséklete (T_{eg}): 72,9°C
- Üvegesedési hőmérséklet (T_g): 69,6°C
- Hőkapacitás változás (ΔC_p): 0,47 J/(gK)

Hideg kristályosodási tartomány

A PET-01 mintára jellemző hidegkristályosodást a 100°C és a 123°C közötti tartományban mértem (10. ábra). A 0,4 °C/min felfűtési sebesség a gyakorlatban relatív kis sebességnek számít, mely esetben több idő áll rendelkezésre a kristálygócok kialakulásához. A kiértékelés során a görbe kiintegrálása után a szoftver egy beépített matematikai módszere segítségével, nulla alapvonalra normáltam a mért értékeket. A hideg kristályosodás hőmérsékletének a görbe csúcsához tartozó hőmérsékleti érték tekinthető. A csúcs alatti területből kiszámoltam a tömeg-fajlagos kristályosodási-hőt.



10. ábra PET-01 hideg kristályosodási tartománya

A mért adatok

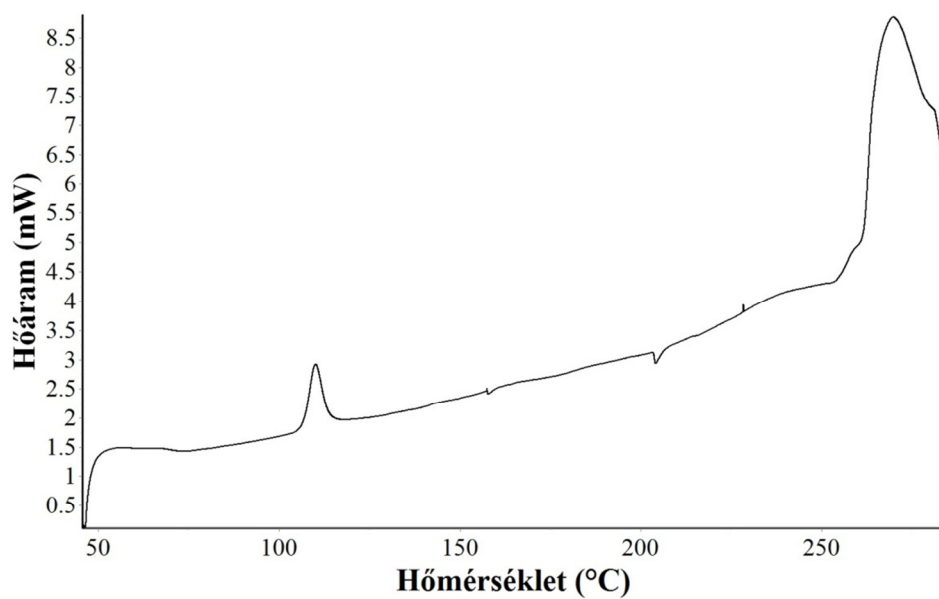
- Kristályosodás kezdeti hőmérséklete (T_{ic}): 100,8°C
- Kristályosodás befejezésének hőmérséklete (T_{ec}): 123,2°C
- Kristályosodási hőmérséklet (T_c): 110,2°C
- Kristályosodási hő: -23 J/g

4.2 PET-02

A mérés paramétereit

- Bemért minta tömege: 34,5 mg
- Kezdeti hőmérséklet: 48°C
- Végso hőmérséklet: 289°C
- Felfűtési sebesség: 0,4°C/perc

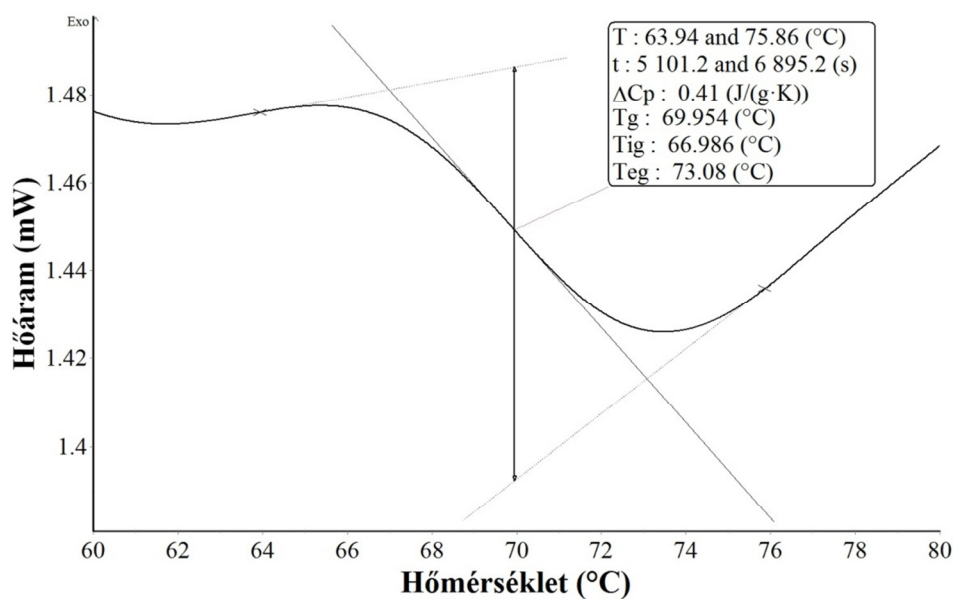
A PET-02 minta DSC görbéje a 11. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy a PET-01 mintához képest már jóval erőteljesebben exoterm irányba tolódik el az olvadási tartományban.



11. ábra PET-02 DSC görbéje

Üvegesedési tartomány

Az üvegesedési átmenet a PET-02 mintához hasonló tartományban következett be. Az átmenet grafikus kiértékelése a 12. ábrán látható.



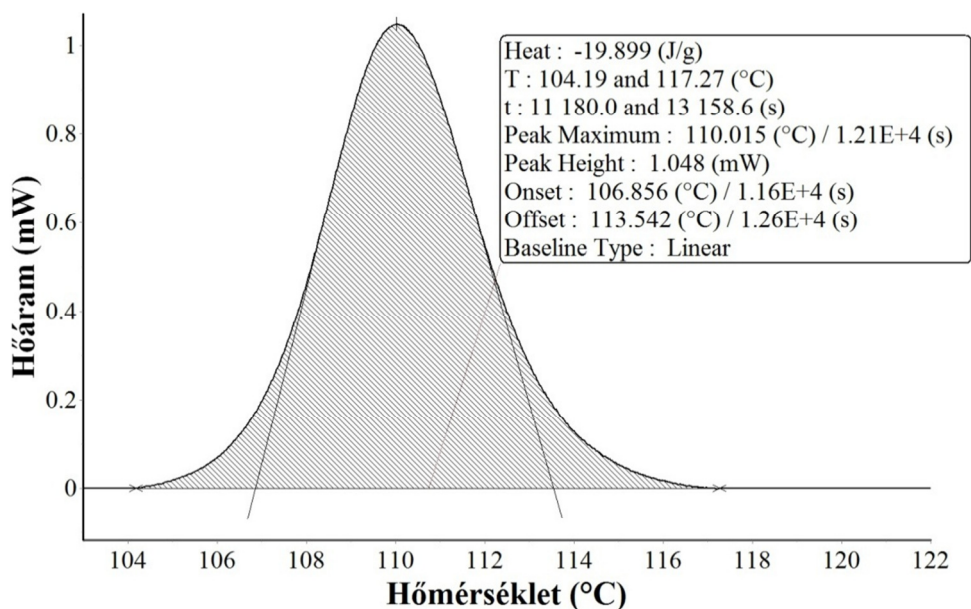
12. ábra PET-02 üvegesedési tartománya

A mért adatok

- Üvegesedés kezdeti hőmérséklete (T_{ig}): 67°C
- Üvegesedés befejeződésének hőmérséklete (T_{eg}): 73,1°C
- Üvegesedési hőmérséklet (T_g): 70°C
- Hőkapacitás változás (ΔC_p): 0,41 J/(gK)

Hideg kristályosodási tartomány

A hidegkristályosodási tartomány és az integrálással megkapott görbe alatti területet a 13. ábrán látható.



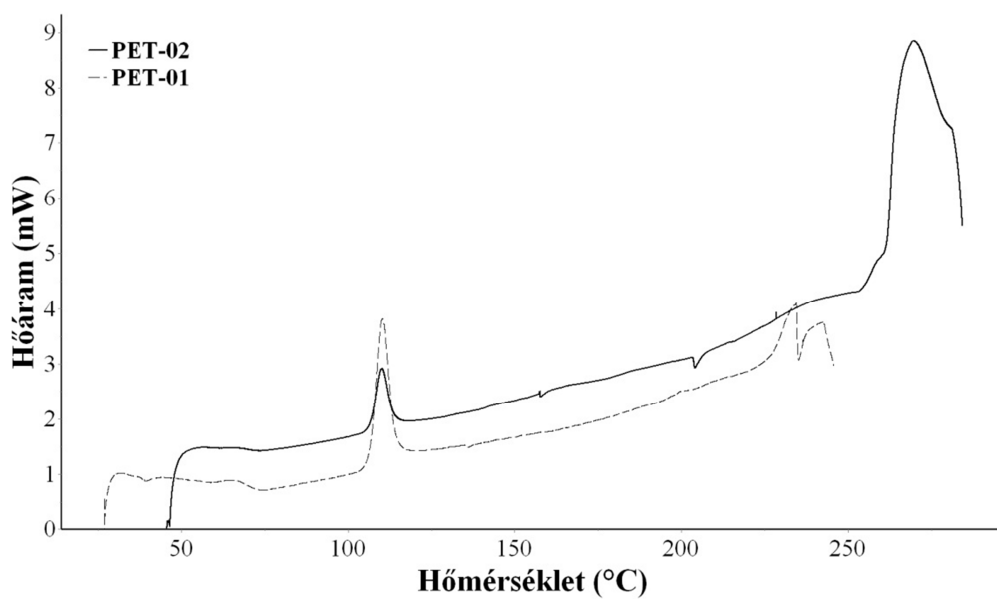
13. ábra PET-02 átkristályosodási tartománya

A mért adatok

- Kristályosodás kezdeti hőmérséklete (T_{ic}): 104,2°C
- Kristályosodás befejezésének hőmérséklete (T_{ec}): 117,3°C
- Kristályosodási hőmérséklet (T_c): 110°C
- Kristályosodási hő: -19,9J/g

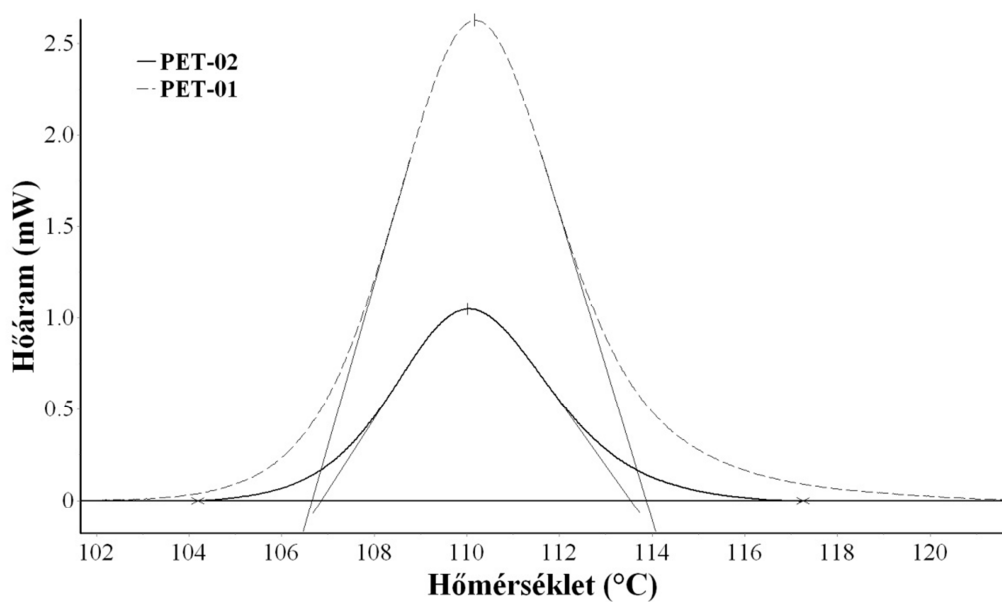
4.3 Termogrammok összehasonlítása

A két minta DSC görbét összehasonlítva a 14. ábrán látható, hogy a fő eltérés a magasabb hőmérséklet tartományban szignifikáns. A minták üvegesedési átmenete során mért értékek nem mutatnak jelentős eltérést. (5. táblázat)



14. ábra PET-01 és PET-02 DSC görbái

A 15. ábrán látható, hogy a hideg kristályosodási hőmérséklet a két mintánál megegyezik, de a PET-01 minta esetén a görbe lefutása szélesebb hőmérséklet tartományba esik, és nagyobb hőfejlődéssel jár. A nagyobb hőfejlődés tökéletesebb kristályok képződésére enged következtetni.



15. ábra PET-01 és PET-02 kristályosodási görbái

5. táblázat Kristályosodási tartomány paramétereinek összehasonlítása

Minta	T _{ig} (°C)	T _{eg} (°C)	T _g (°C)	ΔC_p (J/(gK))	T _{ic} (°C)	T _{ec} (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH_c (J/g)
PET-01	66,4	72,9	70,0	0,47	100,8	123,3	110,2	-23,0
PET-02	67,0	73,1	70,0	0,41	104,2	117,3	110,0	-19,9

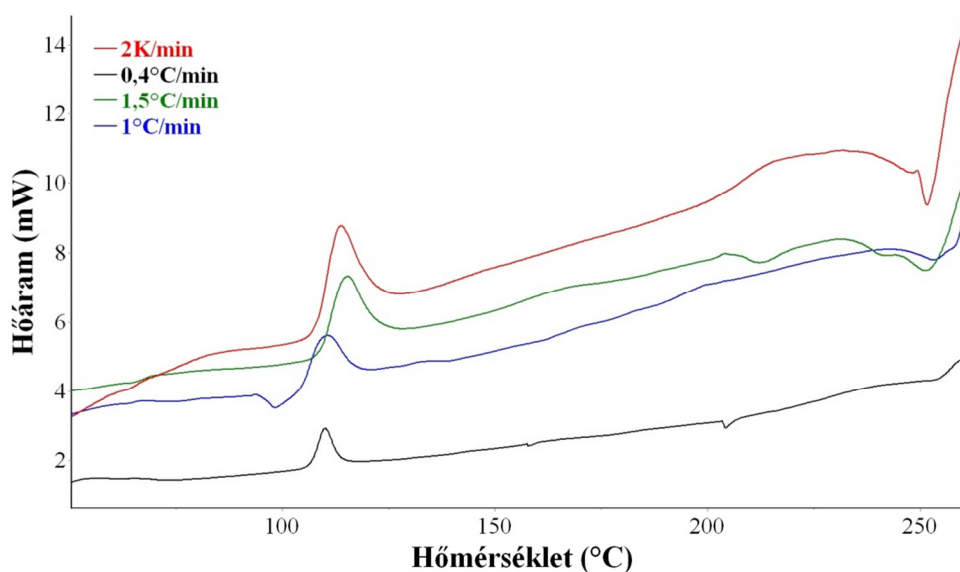
4.4 Eltérő felfűtési sebesség hatásának vizsgálata

Méréseim során a Setaram C 80 D típusú készülékkel négy eltérő felfűtési sebességet alkalmaztam: 0,4; 1; 1,5 és 2 °C/min. A tapasztalt eltéréseket a PET-02 mintán szemléltetem a továbbiakban. A kísérleti paramétereket az eltérő felfűtési sebesség függvényében a 6. táblázatban láthatóak.

6. táblázat A kísérletek paraméterei eltérő felfűtési sebességeknél

Felfűtési sebesség (°C/min)	Minta tömege (mg)	Kezdeti hőmérséklet (°C)	Végso hőmérséklet (°C)
0,4	34,5	48	289
1,0	32,6	20	300
1,5	33,9	22	300
2,0	36,7	20	300

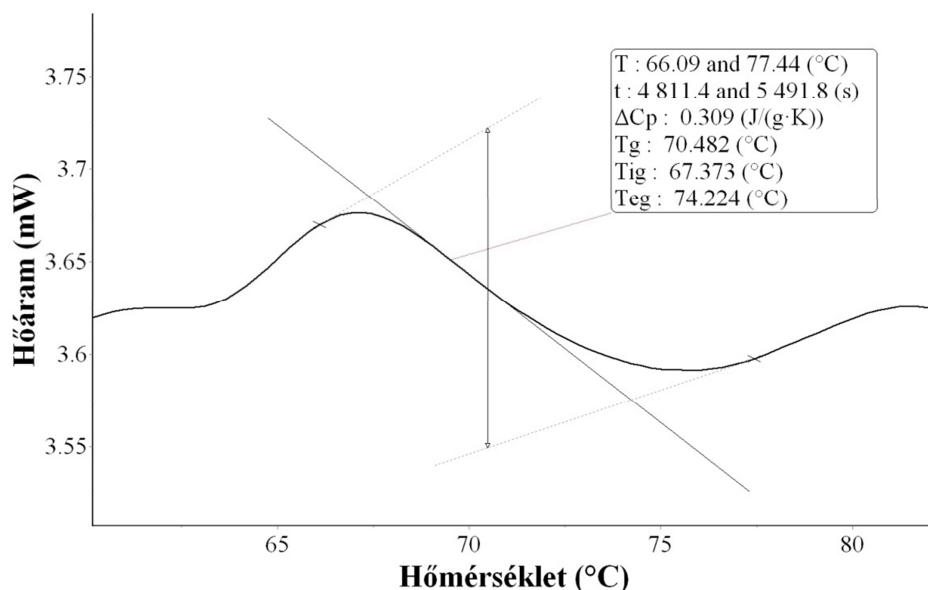
A 16. ábrán látható, hogy a felfűtési sebesség kis növelése is látványos változást mutat a DSC görbék lefutásában. A poli(etilén-tereftalátra) jellemző fázis átalakulások hőmérséklete és hőszínezetei is eltérnek egymástól. A legszembevetőbb jelenség, hogy az olvadási görbék a felfűtési sebesség növelésével egyre erőteljesebben kirajzolódnak.



16. ábra PET-02 eltérő felfűtési sebesség mellett regisztrált DSC görbéi

Üvegesedési tartomány

Az üvegesedési tartomány eltérő felfűtési sebességek esetén (17. ábra) mért jellemző hőmérsékletek (7. táblázat) csak néhány tized °C-ban térnek el egymástól, azonban jelentősebb eltérés tapasztalható a hőkapacitás megváltozása esetén. A nagyobb felfűtési sebességek esetén nem kaptam jól kiértékelhető „lépcsőket” a mérések során. Ez abból adódott, hogy a hőáram görbe alapvonala a nagyobb felfűtési sebesség következtében meredekebb volt.



17. ábra PET-02 üvegesedési átmenete 1°C/min felfűtési sebesség mellett

7. táblázat A PET-02 minta üvegesedési tartományának paraméterei eltérő felfűtési sebességeknél

Felfűtési sebesség (°C/min)	Üvegesedés kezdeti hőmérséklete (°C)	Üvegesedés befejeződésének hőmérséklete (°C)	Üvegesedési hőmérséklet (°C)	Hőkapacitás változás (J/(gK))
0,4	67,0	73,1	70,0	0,47
1,0	67,4	74,2	70,5	0,31

Hideg kristályosodási tartomány

Eltérő felfűtési sebességek esetén a hideg kristályosodás folyamata is eltérően játszódik le. Általában az tapasztalható, hogy a kristályosodás hőmérséklete eltolódik a magasabb hőmérséklet felé. Szembetűnő, hogy a gyorsabb felfűtés esetén az átmenethez tartozó csúcsok mérete nagyobb. A görbe alatti terület integrálásával számított teljes kristályosodási entalpiaváltozás értékére mégis egyre kisebb értékeket kaptam. Ezt az ellentmondást az eltérő felfűtési sebességekkel történt kalibráció oldja fel, továbbá az a tény is némileg közbejátszik,

hogy a minták tömege nem teljesen egyezett meg, de a meghatározott entalpiaváltozás tömegre fajlagos. (8. táblázat).

8. táblázat A hideg kristályosodás eltérő felfűtési sebességek esetén mért paraméterei

Felfűtési sebesség (°C/min)	Átkristályosodás kezdeti hőmérséklete (°C)	Átkristályosodás befejeződésének hőmérséklete (°C)	Átkristályosodási hőmérséklet (°C)	Átkristályosodási hő (J/g)
0,4	104,2	117,3	110,0	-19,9
1,0	103,0	122,5	109,8	-17,5
1,5	106,0	128,6	114,9	-16,2

4.5 A hideg kristályosodás kinetikai leírása

A kristályosodási hő csökkenése a nagyobb felfűtési sebesség esetén azzal magyarázható, hogy rövidebb idő áll rendelkezésre a kristályszerkezet kialakulására, így az kevésbé lesz tökéletes, mint a lassú felfűtés esetén. A kristályosodás kinetikájának vizsgálata két fő lépésben történt. Első lépésben meghatároztam a kristályosodás aktiválási energiáját (E_{cc}) a reakció modelltől függetlenül, majd a második lépésben a kristályosodás mechanizmusát vizsgáltam és ennek megfelelő modellt alkalmaztam. Az aktiválási energia meghatározására két külön módszert alkalmaztam: a Kissinger-, és az Ozawa-Flynn-Wall (OFW) módszereket.

4.5.1 A Kissinger-módszer

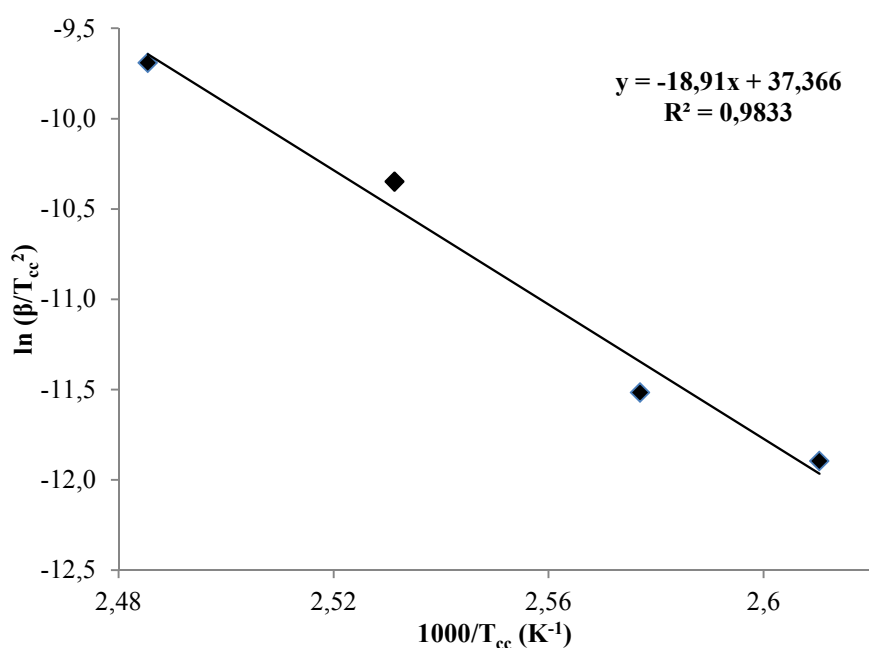
A kristályosodási folyamatok vizsgálata során leggyakrabban a Kissinger-formulát alkalmazzák. [36,37]. Az összefüggés a következőképp néz ki (17),

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{cc}^2}\right) = -\frac{E_{cc}}{RT_{cc}} + konstans \quad (17)$$

ahol R az egyetemes gázállandó, $\beta (= dT/dt)$ a felfűtési sebesség, T_{cc} pedig a kristályosodási görbe csúcsához tartozó hőmérséklet érték. Az $\ln(\beta/T_{cc}^2)$ $1/T_{cc}$ függvényében ábrázolva (18. ábra), a pontokra illesztett egyenes meredekségéből a (17) egyenlet alapján az aktiválási energia E_{cc} számolható (9. táblázat).

9. táblázat Különböző felfűtési sebességeknél számolt és mért értékek

Felfűtési sebesség β (K/min)	Hideg kristályosodási hőmérséklet, T_{cc} (K)	$\ln(\beta/T_{cc}^2)$	$1000/T$
1,0	109,9	-11,896	2,610
1,5	114,9	-11,517	2,577
5,0	121,9	-10,348	2,531
10,0	129,2	-9,692	2,485



18. ábra A Kissinger formula ábrázolása a mért adatokkal és az illesztett egyenes

A 19. ábrán látható, hogy az egyenes illesztéshez tartozó $R^2 = 0,9833$, így az összefüggés a mért adatok esetén valóban linearitást mutat. A Kissinger formula alapján számolt hideg kristályosodási aktiválási energia: $E_{cc} = 157,2 \text{ kJ/mol}$.

4.5.2 Az Ozawa-Flynn-Wall (OFW) módszer

A másik eljárás, melyet alkalmaztam az OFW-módszer [38-40] volt. A módszer különböző átalakulási fokok esetén határozza meg az aktiválási energiát (18).

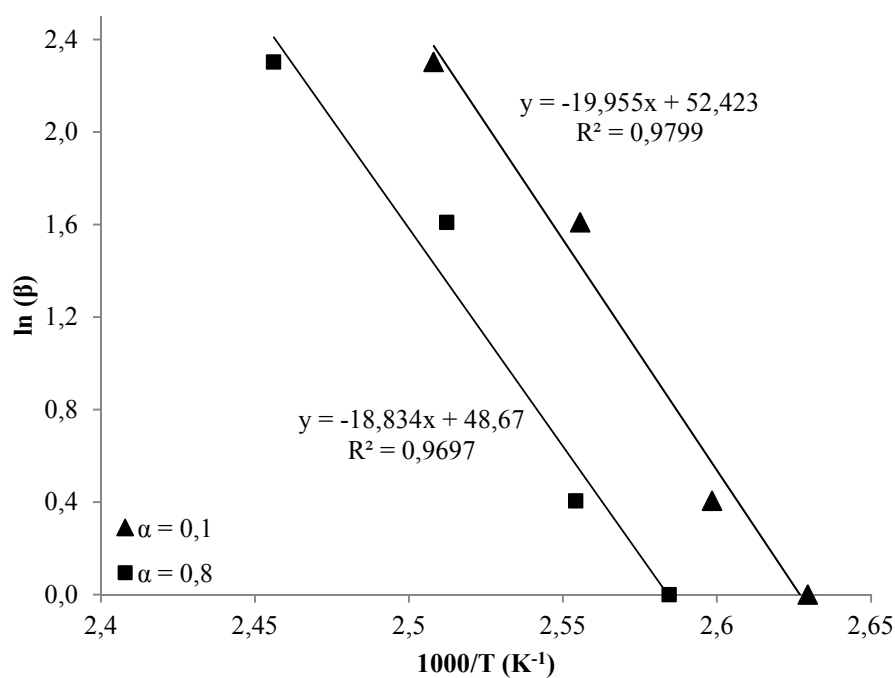
$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{Af(\alpha)}{(da/dt)} \right] - \frac{E_{cc}}{RT} \quad (18)$$

A különböző hőmérsékleti értékekhez tartozó átalakulás mértékét $\alpha(T)$ a kapott hőáram görbék parciális integrálásával kaptam meg. Ezután a felfűtési sebesség logaritmusát ábrázoltam adott α értékekhez tartozó hőmérsékletek reciprokanak függvényében (19. ábra).

Az így kapott pontokra egyenest illesztettem, melynek meredekségéből a 18 egyenlet alapján meghatározhatóak az adott α értékekhez tartozó aktiválási energiák (10. táblázat)

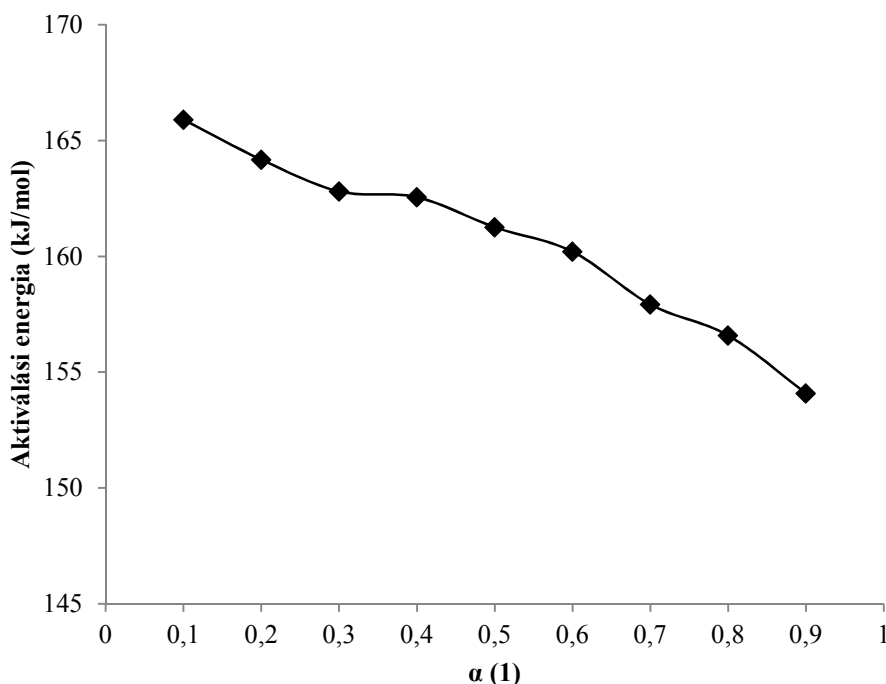
10. táblázat Az OFM módszer szerint illesztett egyenesek paraméterei és a számolt aktivitási energia

α (1)	Egyenlet	R^2	Meredekség	E_{cc} (kJ/mol)
0,1	$-19,955x+52,423$	0,9799	-19,955	165,9
0,2	$-19,747x+51,727$	0,9806	-19,747	164,2
0,3	$-19,582x+51,176$	0,9797	-19,582	162,8
0,4	$-19,552x+50,989$	0,9796	-19,552	162,6
0,5	$-19,396x+50,480$	0,9783	-19,396	161,3
0,6	$-19,269x+50,041$	0,9768	-19,269	160,2
0,7	$-18,995x+49,223$	0,9727	-18,995	157,9
0,8	$-18,834x+48,670$	0,9697	-18,834	156,6
0,9	$-18,534x+47,400$	0,9614	-18,534	154,1



19. ábra $\ln(\beta)$ vs. $1/T$ diagram $\alpha=0,1$ és $\alpha=0,8$ esetén

A 10. táblázatban összefoglalt adatok és 20. ábrán szemléltetett diagramokon látható, hogy az OFM-módszerben leírt összefüggések közti lineáris kapcsolat a mért adatok esetén helytálló. A különböző átalakulási fokokhoz tartozó aktiválási energiákat az α függvényében ábrázoltam (20. ábra).



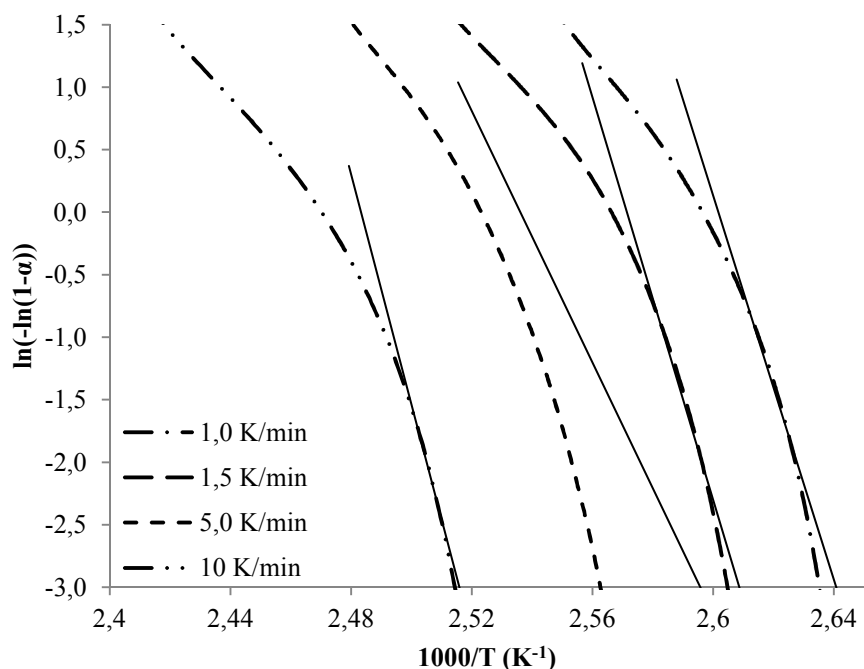
20. ábra OFM módszerrel számolt aktiválási energiák az α függvényében

Ha az OFM-módszer esetén a különböző átalakulási fokokhoz azonos aktiválási energiák tartoznak, akkor egy egy-lépéses reakciót feltételezhetünk. Ha a konverzió előrehaladtával a hozzá tartozó aktiválási energiák eltérnek, akkor egy összetettebb mechanizmus jelenlétére lehet következtetni, ami megakadályozza az OFM analízis változóinak (18) szeparálhatóságát [39]. Ez különösképpen jelentkezik abban az esetben, ha egymással kompetitív reakciók játszódnak le.

4.5.3 A kristályosodás mechanizmusának vizsgálata

A kristályosodási folyamat mechanizmusának vizsgálatára leggyakrabban használt módszer a Johnson-Mehl-Avrami (JMA) modell. Azon célból, hogy vizsgálni tudjam, milyen mértékben alkalmazható a JMA-modell az általam mért adatok esetén, feltételeznem kell, hogy a kristályosodási folyamat egy-lépésben játszódik le

A 21. ábrán az úgynevezett Avrami-görbe látható, ahol az $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ ábrázoltam $1/T$ függvényében a különböző felfűtési sebességek esetén. Mindegyik görbénél megfigyelhető egy lineáris szakasz, magasabb hőmérsékleten azonban egyre nagyobb eltérés tapasztalható ettől a linearitástól. Ezt az eltérést a másodlagos kristályosodás eredményezi, mely kialakulásának oka, hogy a szferolitok növekedésük következtén összeütköznek egymással. Töltőanyagokat tartalmazó PET-ek esetén a lineáris szakasz nagyobb tartományban jellemző az Avrami-görbékre.



21. ábra Az Avrami-görbék és a lineáris szakaszokhoz illesztett egyenesek különböző felfűtési sebességnél

Az illesztett egyenesek meredekségéből a Matusita-egyenlete (9) segítségével az mE_{cc} számolható, ahol az aktiválási energiaként a Kissinger-módszerrel meghatározott értéket használjuk. Az illesztett egyenesek paramétereit és a számolt m értékeket a 11. táblázat tartalmazza.

11. táblázat Az Avrami-görbék lineáris szakaszára illesztett egyenesek paramétereit és a számolt m értékek

β (K/min)	Egyenlet	R^2	Meredekség	m (1)
1,0	$-76,780x+199,76$	0,990	76,780	3,86
1,5	$-80,506x+207,01$	0,990	80,506	4,05
5,0	$-81,197x+205,28$	0,994	81,197	4,08
10,0	$-92,004x+228,47$	0,997	92,004	4,62

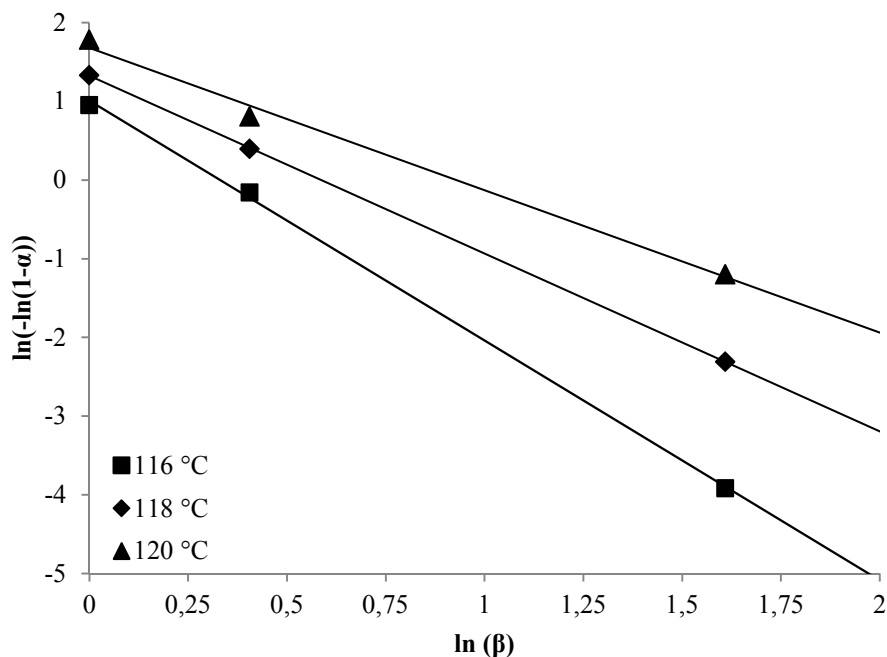
Az Ozawa-elmélet [39,40] is alkalmazható polimerek hideg kristályosodásának nem izoterm kinetikai leírására. Az elmélet szerint az átalakulás mértéke T hőmérsékleten a következőképpen számolható (19),

$$1 - \alpha = \exp\left(\frac{-k(T)}{\beta^n}\right) \quad (19)$$

ahol β a felfűtési sebesség, n az Ozawa-exponens, amely a kristálynövekedés irányának dimenzióitól függ és k a reakció sebességi állandó, mely megmutatja, milyen gyorsan képződnek a kristályok. A 19 egyenlet a következőképp linearizálható (20).

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k(T) - n \ln \beta \quad (20)$$

Ha $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ értékeket az $n \ln \beta$ függvényében ábrázolva egyenest kapunk, akkor $k(T)$ az egyenes tengelymetszetéből, n pedig a meredekségéből kifejezhető. A hőmérsékleti értékeket úgy választottam, hogy a különböző felfűtési sebességek esetén is a mért kristályosodási hőmérséklet-intervallumba essenek (22. ábra).



22. ábra Az $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ vs $\ln \beta$ diagramm és az illesztett egyenesek

A vizsgált PET minta esetén a kapott pontokra lehetett egyenest illeszteni. Az illesztett egyenesek paramétereit és a számolt n és k értékeket a 12. táblázat tartalmazza.

12. táblázat A 22. ábrán illesztett egyenesek paramétereit és a számolt n és k értékek adott hőmérsékleten

Hőmérséklet (°C)	Egyenlet	n	k
116	$-3,0468x+1,0065$	3,05	2,73
118	$-2,2597x+1,3237$	2,26	3,74
120	$-1,8095x+1,6792$	1,81	5,33

Az utóbbi módszer nem minden esetben célravezető, ugyanis az egyre nagyobb felfűtési sebességeknél detektált kristályosodási görbék közös hőmérsékleti tartományában ugyanazon minta a mechanizmus teljesen más szakaszában tarthat. A fentiekben leírtak alapján belátható, hogy a polimer kompozitok hideg kristályosodási kinetikájának leírásához érdemes több módszert is kombinálni.

5. Összefoglalás

Munkám során eltérő módon előállított PET polimer mintákat vizsgáltam differenciális pásztázó kalorimetriával. Az volt a feladatom, hogy különböző termikus vizsgálati módszerekből összeállítsak egy elemzési folyamatot. Vizsgáltam, hogy a polimer előléte miként befolyásolta annak üvegesedési hőmérsékletét és az azzal járó hőkapacitás változását, melyeket a PET-01, és a PET-02 jelű mintákon szemléltettem. Az utóbbi minta esetén ezt megismételtem két eltérő felfűtési sebesség mellett is.

Megfigyeltem, hogy a hidegkristályosodási folyamat paraméterei, annak hőmérséklete és az azt kísérő hőeffektus miként változik a minta összetételétől függően. Ezt a PET-01, és PET-02 mintákon vizsgáltam, melyek összetétele azonos volt, egymástól az előállítás során alkalmazott szerszám hőmérsékletében különböztek.

Korábbi publikációk alapján különböző kinetikai modelleket alkalmazva összeállítottam az adott minták hideg kristályosodási kinetikájára legjobban alkalmazható módszert, melyet a PET-02 jelű mintán mutattam be. A kiértékelés egyszerűsítésének és gyors reprodukálhatóságának érdekében munkatársaim segítségével készítettünk egy MATLAB programot mely a kísérleti adatok ismeretében számolja a keresett kinetikai paramétereket. Ezen paraméterek segítségével a polimer kompozitok felhasználásuk során fontos jellemzői (pl.: élettartama, állóképessége, hő-stabilitása) becsülhetők.

A továbbiakban célom vizsgálataim más termoanalitikai módszerekre való kiterjesztése, valamint a különböző publikációkban preferált kinetikai modellek alkalmazhatóságának vizsgálata adott minták esetén.

6. Irodalomjegyzék

- [1] Dr. Dallos András: Termodinamikai mérések, Egyetemi Jegyzet
- [2] Halász László, Zrínyi Miklós: Bevezetés a polimerfizikába. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1989
- [3] Dr. Bodor Géza: A polimerek szerkezete. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982
- [4] David I. Bower: An Introduction to Polymer Physics. Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge, United Kingdom,
- [5] Serfőző József: Műanyagok tulajdonságai és vizsgálata I., Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971
- [6] Bodor Géza, Vas László M.: Polimer anyagszerkezetan. Műegyetem Kiadó, Budapest, 1995.
- [7] Ádámné Major Andrea: Többfalú szén nanocső tartalmú polimer nanokompozitok előállítása és tanulmányozása. Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar Polimermérnöki Tanszék Miskolc 2011.
- [8] Wunderlich.: Macromol. Phys. 3; New York, Academic Press, 1980.
- [9] D. Hoffman, J. J. Weeks: Res. Nat. Bur. Stand. A66: 13, 1962.
- [10] B. Wunderlich, Macromolecular Physics, vol 2, Academic Press, New York, 1976, p. 147.
- [11] Saffell Jr.: Analysis of DSC thermal curves for assigning a characteristic glass transition temperature, depend on either the type or thermal history of the polymer. In Assignment of glass Transition, ASTM STP 1249, Seyler RJ. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994
- [12] Richardson MJ, Savill NG.: Enthalpy relaxation in amorphous polymers, 1977

- [13] Claudy P, Jabrane S, Letoffé JM.: Annealing of glycerol glass: enthalpy, fictive temperature and glass transition temperature change with annealing parameters. *Thermochim. Acta* 1997
- [14] Wunderlich B.: Thermal analysis of macromolecules. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007.
- [15] Leonard C. Thomas: Use of multiple heating rate DSC and modulated temperature DSC to detect and analyze temperature-time-dependent transitions in materials. American Laboratory, 2001
- [16] Cornelius T. Moynihan, Allan J. Easteal, James Wilder, Joseph Tucker: Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate. *J. Phys. Chem.*, 1974
- [17] Liszi János: Fizikai Kémia, Egyetemi jegyzet, Veszprém, 1991.
- [18] IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL Number 2.4.25, Glass Transition Temperature and Cure Factor by DSC, IPC, Northbrook (IL), 2001
- [19] G. Antoniadis, K.M. Paraskevopoulos, D. Bikiaris, K. Chrissafis, *Therm. Acta.* 493. (2009) 68-75.
- [20] B.P. Grady, F. Pompeo, R.L. Shaumbagh, D.E. Resasco, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5852.
- [21] E.M. Moore, D.L. Ortiz, V.T. Marla, R.L. Shaumbaugh, B.P. Grady, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 2926
- [22] M.K. Seo, S.: Park, *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004) 368.
- [23] H.J. Lee, S.J. Oh, J.Y. Choi, J.W. Kim, J. Han, L.S. Tan, J.B. Beak, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5057-5064
- [24] Y. Gao, Y. Wang, J. Shi, H. Bai, B. Song, *Polym. Test.* 27 (2008) 179.
- [25] S. Tzavalas, D.E. Mouzakis, V. Drakonakis, V.G. Gregoriou, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 46 (2008) 668.
- [26] H.J. Yoo, Y.C. Jung, J.W. Cho, *J. Polym. Sci.* 46 (2008) 900.

- [27] M. Avrami, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212.
- [28] M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) 177.
- [29] D.W. Henderson, J. Therm Anal. 15 (1979) 325.
- [30] D.W. Henderson, J. Non-Cryst. Solids 30 (1979) 301.
- [31] K. Matusita, T. Konatsu, R. Yokota, J. Mater. Sci. 19 (1984) 291.
- [32] J. Malek, Thermochim. Acta 138 (1989) 337.
- [33] J. Malek, Thermochim. Acta 267 (1995) 61.
- [34] J. Malek, Thermochim. Acta 355 (2000) 239.
- [35] K. Chrissafis, Th. Kyratsi, K.M. Paraskevopoulos, M.G. Kanatzidis, Chem. Mater. 16. (2004) 1932.
- [36] H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29. (1957) 1702.
- [37] H.E. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand. 57. (1956) 217.
- [38] T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38. (1965) 1881.
- [39] T. Ozawa, J. Therm. Anal. 2. (1970) 301.
- [40] T. Ozawa, Polymer 12. (1971) 150.

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Dallos Andrásnak, és Dr. Bartha Lászlónak ITDK dolgozatom elkészítésében nyújtott sok segítségért, valamint szeretném továbbá megköszönni a segítségét a Pannon Egyetem Mérnöki Karán munkát teljesítő munkatársaimnak, barátaimnak Dr. Varga Csillának, Kondor Anettnek, Szigeti Mártonnak, Kontos Jánosnak.

Veszprém, 2011. október.