



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Többfalú szén nanocsővel módosított cellulóz-nitrát membránok előállítása és vizsgálata

Papp Ibolya Zita

Vegyész Msc, II. évfolyam

Témavezetők: Dr. Kukovecz Ákos, egyetemi docens

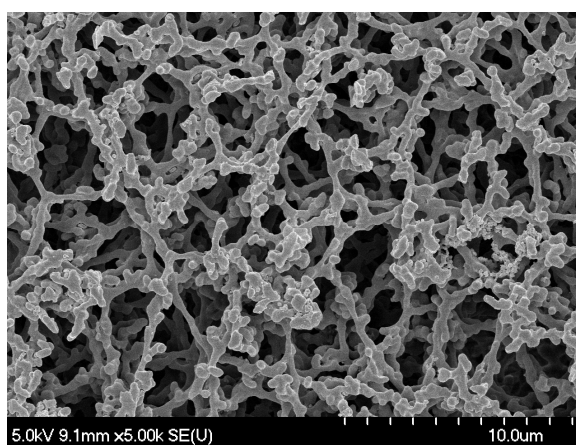
Madarász Dániel, PhD hallgató

Tudományos Diákköri Konferencia

Szeged, 2012

1. Tartalmi összefoglaló

A membránszűrők, többek között a cellulóz-nitrát is a legkülönbözőbb anyagok egyszerű és gyors elválasztására használhatók [1]. Előnyös tulajdonságaik miatt a membránszűrők fejlesztése folyamatos. Az egyik lehetséges fejlesztési irány a membránok kombinálása egydimenziós nanostruktúrákkal, például szén nanocsövekkel. Ezek 1991-ben történt felfedezésük óta egyedülálló fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt nagy érdeklődést generáltak számos tudományos és mérnöki területen [2].



1,0 μm névleges pórusméretű cellulóz-nitrát membrán SEM felvétele

Kutatásaim során szén nanocsövekkel módosított membránszűrőket készítettem és jellemeztem. Ehhez első lépésben szabályozott hosszúságú többfalú szén nanocső mintákat állítottam elő bolygó golyós malomban való őrléssel. Az átlagos csőhosszakat TEM felvételek alapján, ImageJava képelemző alkalmazás segítségével elemeztem. Ezek után a különböző pórusmérettel rendelkező cellulóz-nitrát membránokat vizsgáltam. A membránok pórusaiba szűrtem az őrlött szén nanocsöveket, a minták mechanikai sajátságait Dinamikus Mechanikai Analízissel (DMA) vizsgáltam, illetve pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel jellemeztem

Kulcsszavak: DMA, dinamikus mechanikai analízis, cellulóz-nitrát, MWCNT

Tartalomjegyzék:

1. Tartalmi összefoglaló.....	2
2. Célkitűzés.....	4
 3. Bevezetés, irodalmi áttekintés	
3.1. Nanokompozitok.....	5
3.2. Dinamikus mechanikai analízis (DMA).....	6
3.3. Cellulóz-nitrát membránok.....	11
3.4. Szén nanocsövek előállítása.....	12
3.5. Mechanokémia, őrlés.....	13
 4. Kísérleti rész	
4.1. A kísérletek során felhasznált anyagok.....	16
4.2. A kísérletek során használt eszközök.....	16
4.3. Kísérleti és vizsgálati módszerek.....	17
4.3.1. Szén nanocsövek őrlése bolygó golyós malomban.....	17
4.3.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM).....	18
4.3.3. Szűrés.....	18
4.3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	20
4.3.5. Dinamikus mechanikai analízis (DMA).....	20
 5. Eredmények és értékelésük	
5.1. Őrlési eredmények értékelése TEM-felvételek alapján.....	22
5.2. A különböző kumulatív energiával őrlött MWCNT minták hosszeloszlása.....	23
5.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	25
5.4. Dinamikus mechanikai analízis (DMA).....	30
 6. Összefoglalás.....	39
 Irodalomjegyzék.....	40
Köszönetnyilvánítás.....	42

2. Célkitűzés

Munkám során célul tűztem ki különböző szabályozott hosszúságú szén nanocső minták előállítását Fritsch P6 típusú bolygó golyós malomban való őrléssel. Az átlagos csőhosszak meghatározhatóak a mintákról készült TEM felvételek alapján, ImageJava képelemző alkalmazás segítségével.

Ezek után azt szeretném megvizsgálni, hogy a cellulóz-nitrát membránok szűrése során hogyan változnak a mechanikai sajátságok, ennek mérésére Dinamikus mechanikai analízist használok, a szakítógörbék kezdeti szakaszából meghatározom a Young modulust.

Ezután azt szeretném megvizsgálni, hogy szén nanocsövek szűrésével sikerül-e előállítani szén-nanocső/cellulóz-nitrát kompozitokat, illetve megváltoznak-e a membrán mechanikai tulajdonsága a nanocsövek jelenléte miatt. Azt is szeretném megtudni, hogy a szabályozott hosszúságú szén nanocsövekkel előállított minták esetében van-e jelentősége annak, hogy milyen méretűek a szűrt nanocsövek. Ennek érdekében szűréssel állítok elő mintákat, majd SEM felvételekkel és DMA mérésekkel jellemzem őket.

3. Bevezetés, irodalmi áttekintés

3.1. Nanokompozitok

A különböző szerkezeti anyagokkal szemben támasztott követelményeket általában nem elégíti ki egyetlen anyagfajta (kerámia, fém, polimer), ezért szükségessé válhat egyes anyagok társítása kompozit formában. A hagyományos kompozitokban a diszperz fázis jellemző mérettartománya (átmérő, vastagság) a mikrométeres mérettartományba esik.

A nanokompozitok esetében legalább az egyik dimenzió a nanométeres (10^{-9} m) tartományba esik. A méretcsökkenés új tulajdonságok megjelenését vagy új tulajdonság-kombinációkat okoz, ami számos új alkalmazást tesz lehetővé.

Számos nanokompozit állítható elő a mátrix és a diszperz fázis anyagainak kombinációjával. Napjainkban a legelterjedtebben alkalmazott mátrix anyagok a polimerek [3,4], ritkábban alkalmaznak fémeket, kerámiákat. A különböző nanokompozitok előállításának fő célja általában a mechanikai sajátságok javítása. A nanokompozitok előállítása kihívást jelent. A hagyományos kompozitokat általában úgy állítják elő, hogy külön elkészítik a mátrix anyagát illetve a diszperz fázist és ezt egy újabb művelettel egyesítik (ex-situ eljárás). Viszont ez a lépés a diszperz fázis méretének csökkenésével, a nanoméretű tartományba való átlépéssel egyre nehezebbé válik.

A polimer mátrixú nanokompozitok esetében használnak hőre lágyuló és hőre keményedő polimereket is. A diszperz fázissal kapcsolatos kutatások eddig főleg a szén nanocsövekkel és rétegszilikátokkal foglalkozik [5,6].

A szén nanocsövek azért jól alkalmazhatóak, mert nagyon magas, 1GPa feletti rugalmassági modulussal rendelkeznek illetve a szálerősítés szempontjából fontos a diszperz fázisban lévő anyag alakja is, ez szén nanocsövek esetében szintén kedvező [7].

A fentiek alapján döntöttem úgy, hogy cellulóz-nitrát membránok pórusaiba megpróbálok szűrővel bejuttatni különböző hosszúságúra őrölt többfalú szén nanocső mintákat, és megvizsgálom az esetlegesen megváltozott mechanikai tulajdonságokat.

3.2. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

Munkám során cellulóz-nitrát illetve szén nanocsövekkel módosított cellulóz-nitrát membránok mechanikai sajátságait vizsgáltam DMA-val, ezért fontos volt az ezzel kapcsolatos irodalom megismerése.

Sokan úgy tekintik a termoanalitikai műszeres vizsgálatokat, mintha azok kizárólag a tudományos kutatásban lennének alkalmazhatók, de az ipari mérések között is jelentős helyen szerepelnek, így számos területen alkalmazhatóak. A minőségellenőrzésben is fontos szerepet játszanak az olyan korszerű módszerek, amelyekkel gyorsan, széles körben lehet tájékozódni az alapanyagok vagy kész termékek állapotáról. A legegyszerűbb esetben az üvegesedési hőmérséklet vagy az olvadáspont/olvadáshő meghatározására használják [8] (1. táblázat).

Módszer	Információ
Dinamikus pásztázó kalorimetria (DSC)	műanyagok azonosítása kristályossági fok térhálósági fok hőre keményedő polimerek térhálósodási kinetikája üvegesedési hőmérséklet lágyítók és egyéb adalékok hatása termikus előtörténet hőkapacitás és annak változásai
Termogravimetria (TGA)	nedvesség- és lágyítótartalom polimer-, korom- és töltőanyag-tartalom bomlási reakciók kinetikája
Termomechanikai analízis (TMA)	hőtágulási együttható üvegesedési hőmérséklet
Dinamikus mechanikai analízis (DMA)	viszkoelasztikus jellemzők üvegesedési hőmérséklet csillapítási jellemzők térhálósági fok vulkanizációs folyamat szerkezeti változások

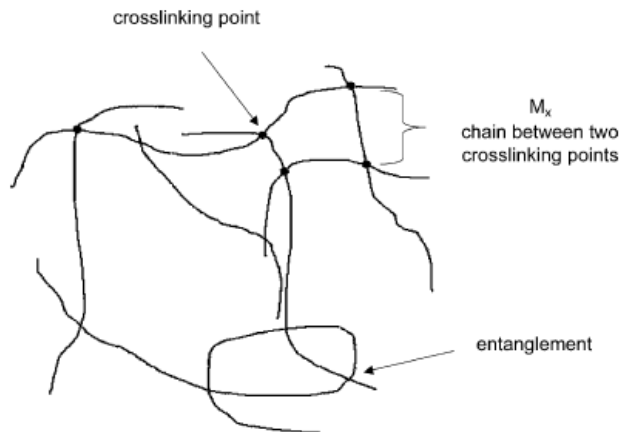
1. táblázat: A termoanalízis alapvető módszerei és néhány általuk szolgáltatott információ

A dinamikus mechanikai analízis (DMA) a reológiai illetve hőmérsékletfüggő vizsgálati módszerek kiváló ötvözte. A hőmérsékletfüggő vizsgálatok az anyag valamely tulajdonságát vizsgálják a hőmérséklet illetve idő függvényében, míg a reológia inkább az anyagok deformációs sajátságait vizsgálja.

A DMA (Dinamikus Mechanikai Analízis) azon műszerek összefoglaló neve, melyek a mintát mechanikai hatásnak teszik ki és mérik azt, hogy a minta hogyan „reagál” az őt ért

hatásra. A deformáció lehet szinuszos, konstans, vagy adott léptékben változtatott. A végbement változások vizsgálhatóak az idő és a hőmérséklet függvényében is. Így elmondható, hogy ez a mérési módszer kedvezően összegzi a hőmérsékletfüggő illetve reológiai vizsgálati lehetőségeket. Az anyagtudomány fejlődésével illetve a különböző polimer kompozitok elterjedésének következtében a DMA-t egyre szélesebb körben alkalmazzák. A modern mérőeszközökben a szenzorokat közvetlenül a próbatestre helyezik rá és több frekvencián (néhány Hz-től 1 kHz-ig) végzik a mérést. A frekvencia vagy a hőmérséklet függvényében meghatározható a mért modulus valós része, az ún. tárolási (storage) modulus, az E' , amely a deformációnak az erővel fázisban lévő komponensét írja le és képzetes része, az E'' , az ún. veszteségi (loss) modulus, amely a deformációnak az erőhöz képest 90° -os fáziskésést mutató részét ábrázolja. Az E'' és az E' hányadosa az ún. $\tan \delta$ érték. Az üvegesedési hőmérséklet feletti modulus a térhálósűrűségről ad információt, az üvegesedési hőmérséklet alatti modulusból pedig a töltőanyag mennyiségére és alakjára lehet következtetni [9].

A DMA egy elterjedt módszer a polimer minták vizsgálatában, így például az iparban alkalmazott felületi bevonatok, filmek kutatása és fejlesztése szempontjából is az. Az elmúlt évtizedben egyre fontosabb a vízálló illetve oldószermentes felületi bevonatok előállítása. A különböző konvencionális bevonatok teljesen különböző reológiai sajátságokkal rendelkeznek. A bevonatok alapja különböző gyantákból áll, a fejlesztés korai szakaszában nagy jelentősége van a különböző hőmérsékletfüggő vizsgálatoknak (keresztkötések kialakulása, polimer degradáció, vagy pigment-kötések). Fontos hatása van például a gyanták színezésének, nanorészecskék adalékolásának illetve minden olyan anyagnak, melyet a gyantába kevernek, ezek megváltoztathatják a mechanikai tulajdonságokat. Fontos a rétegek tulajdonságait is megvizsgálni: alapréteg (basecoat), átlátszó fedőréteg (clearcoat). A különböző filmeket eltérő módon állítják elő, de a legtöbb amorf polimer. Az előállítás során alkalmazott hőmérséklet is erősen befolyásolja a film tulajdonságait illetve a benne létrejövő kötések energiáit: hidrogén, dipól illetve kovalens kötések jönnek létre.

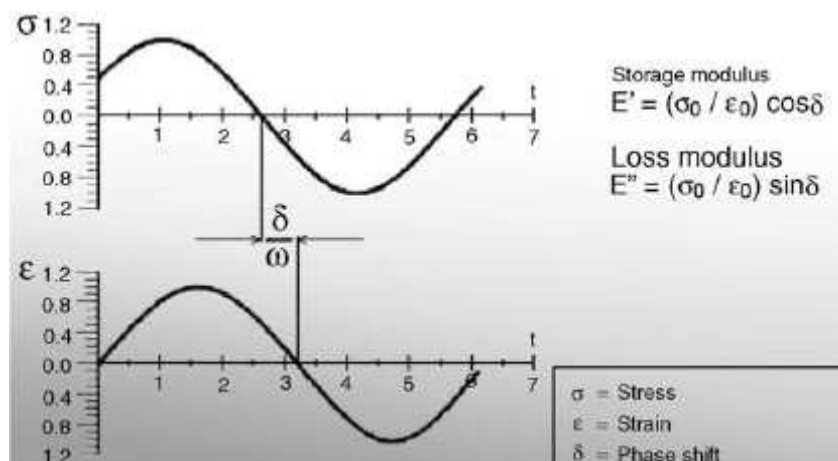


1. ábra: Amorf polimer háló sematikus rajz

A fenti ábrán jelölt M_x (a keresztkötési pontok közti molekulatömeg), a molekulatömeg és E' (tensile storage modulus-nyújtási modulus) között az alábbi egyenlőség áll fenn:

$$E' = \frac{3nRT}{M_x}$$

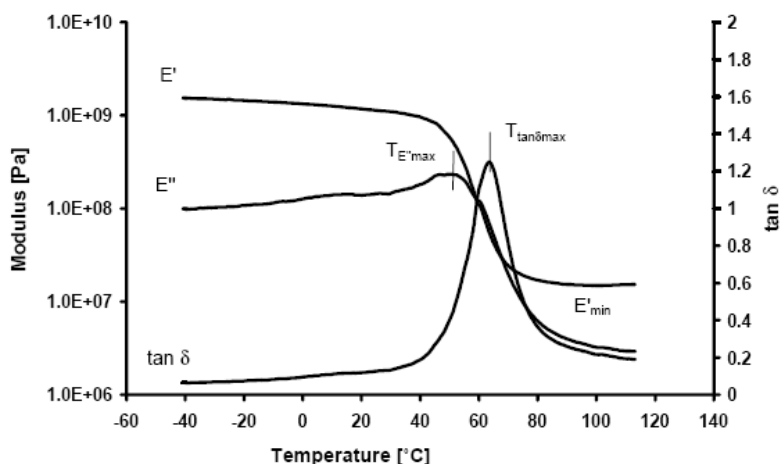
Ahol n a sűrűség, M_x a molekulatömeg két keresztkötési pont között, R a gázállandó illetve T az abszolút hőmérséklet. A DMA-mérés során a mintát periodikus erőhatásnak tesszük ki, amely deformációt okoz a mintában. Mérhetünk konstans vagy folyamatosan változtatott hőmérsékleten illetve az általunk választott frekvenciatartományban. A viszkoelasztikus anyagok esetében a deformáció amplitúdója egy δ fáziszöggel eltolódik (2. ábra).



2. ábra: Viszkoelasztikus anyagok esetében a fáziszög-eltolódás

A fenti összefüggés alapján az erő hatására ébredő feszültség (stress) és a létrejövő deformáció (strain) illetve az erőhatás és az anyag által adott válasz közötti fáziseltolódás (δ) alapján a tárolási (storage)-és a veszteség (loss) modulus (E' és E'') mérhető.

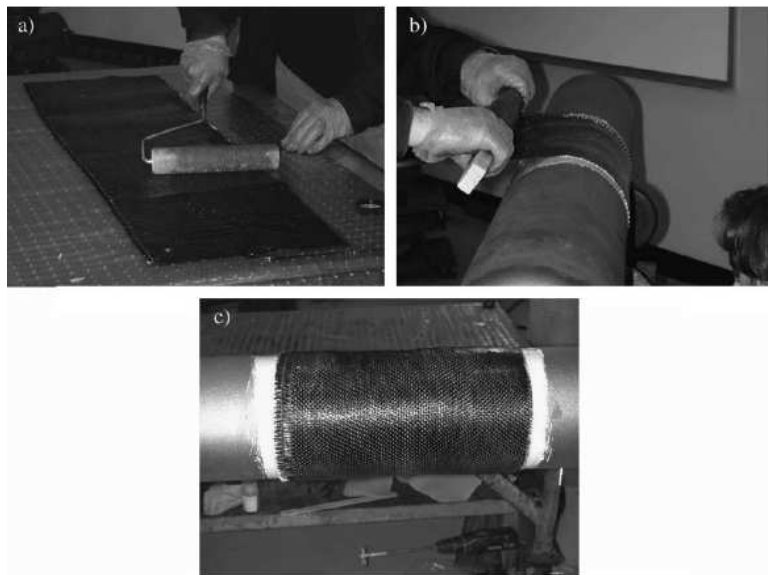
Schlesing és munkatársai egy mérési sorozat során konstans 1 Hz frekvenciát alkalmaztak és 10 K léptékkal melegítették a vizsgált mintát. Ez alapján a T_g üvegesedési hőmérsékletet határozták meg.



3. ábra: Tárolási-és veszteség modulusz és $\tan\delta$ ábrázolása egy tipikus DMA-mérésnél

A fenti paraméterek nagyon érzékeny indikátorai a polimerhálóban történő változásokra, melyet okozhat festékpigmentek bekeverése, láncdegradáció, környezeti hatások. A hőre keményedő polimerek is jól vizsgálhatóak DMA-val. Schlesing és munkatársai megvizsgáltak egy olyan átlátszó fedőréteget, melybe természetes selymet kevertek. Többek között DMA-val is vizsgálták azt, hogy milyen hatással van az UV-sugárzás a filmrétegekre. Az $E'_{\min}$ és T_g üvegesedési hőmérséklet függvényében nézték meg a különböző mintákat (UV ellen kezelt és nem kezelt). Azt tapasztalták, hogy a nem kezelt filmekben a keresztalkotési sűrűség nőtt az üvegesedési hőmérséklet csökkenésével. Vizsgálták még azt is, hogyan hat a rendszerre, ha nanorészecskéket adalékolnak a polimerhez [10].

Goertzen és munkatársai munkájuk során epoxi mátrix/ szénzál kompozitokat vizsgáltak, melyet csővezetékek javítása során alkalmaznak (4. ábra). Az anyag tartósságának szempontjából az alábbiakat vizsgálták: üvegesedési hőmérséklet, melegítés illetve alkalmazott frekvencia hatása.



4.ábra: A csővezeték javítási folyamata szénszál/epoxi rendszerrel

Tritec 2000 típusú DMA készülékkel végeztek méréseket. Az első mérések során egyszerű beállításokkal vizsgálták a mintát: 1 Hz frekvencián, $2^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ fűtéssel, 0,05 mm-es maximum elmozdulás mellett. A mintákat különböző utókezelésnek vetették alá: szobahőmérséklettől kezdve illetve $35\text{--}170^{\circ}\text{C}$ -os, 24 órás hőkezeléseknek. A mérések során az üvegesedési hőmérsékletet (T_g) határozták meg a $\tan \delta$ alapján. A mérések alapján azt állapították meg, hogy a csővezetések javítása során a legmegfelelőbb eljárás, ha $\sim 20^{\circ}\text{C}$ -on felhelyezik a javítási helyre a szénszál/epoxi kompozitot majd ezután utólagosan hőkezelik például a cső elektromos fűtésével.

VGCNF (vapor grown carbon nanofibers)/epoxi illetve VGCNF/PC kompozitok mechanikai sajátságait is vizsgálták. A kísérletek során a tárolási (storage) modulust határozták meg az üvegesedési hőmérséklet környékén. Azt tapasztalák, hogy a kisebb viszkozitású epoxigyantából készített minta esetében a tárolási modulus nagyobb, mint a viszkozusabb epoxi esetén. Tapasztalatként az is elmondható, hogy a polikarbonát mátrixú mintáknál minél több nanoszálát adagoltak a rendszerhez, a tárolási modulus annál inkább nőtt [11]. Az epoxi minták esetében nagyon fontos az elasztikus modulus és egyéb mechanikai sajátságok vizsgálata, hiszen ezt az anyagot nagyon gyakran használjuk polimer kompozitok mátrixaként. A mérésekhez TA DMA 2980 típusú műszert használtak, két féle epoxi és szilika/epoxi nanokompozitot vizsgáltak. Három különböző DMA-feltéttel végezték el a méréseket: single, dual, three-point bending, a frekvencia konstans 1 Hz volt, a hőmérsékletet pedig $2^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ sebességgel növelték, az amplitúdó pedig $40\mu\text{m}$ volt [12].

A gyakorlatban használt nagy teljesítményű kompozitok leggyakrabban epoximátrixba kevert szálak anyagok. Ezeknek a kompozitoknak az erőssége számos paramétertől függ: például a megerősítéstől, az epoxiba kevert szálak anyag mennyiségétől, vagy a gyantától. A DMA-val meghatározható értékek: tárolási-és veszteségi modulus, $\tan\delta$ fázisszög, illetve a T_g üvegesedési hőmérséklet. A DMA méréseken az látszott, hogy minél több ideig tartott az utókezelés, a T_g üvegesedési hőmérséklet annál nagyobb lett. A $\tan\delta$ fázisszöget ábrázolták a fűtési hőmérséklet függvényében [13].

A fent említett eredmények alapján látható, hogy a Dinamikus Mechanikai Analízis módszere egyre elterjedtebb, és igen fontos következtetések vonhatóak le a kapott eredményekből, melyet ipari alkalmazások során is hasznosíthatunk, emiatt számos alkalmazási lehetőség áll rendelkezésre.

3.3. Cellulóz-nitrát membránok

Napjainkban a szűréshez használt membránok legjelentősebb tulajdonága a szűk méreteloszlási tartomány a pórusméretek terén. Munkám során a Whatman gyártmányú cellulóz-nitrát membránokat használtam. A gyártói specifikáció szerint a membránok 121 °C-ig nem veszítik el integritásukat illetve számos területen alkalmazhatóak: gyógyszerészet, immunológia, nanotechnológia (5. ábra) Alkalmazásuk fő területei: mintaelőkészítés, mikrobiológiai vizsgálatok, vizes oldatok szűrése. Főbb paraméterek: A membrán hidrofil, autoklávozható, 80 °C-ig használható, vastagsága 105-140 μm , porozitása 66-84% közötti. A pórusmérettől függően a 2. táblázatban található alkalmazások a leginkább elterjedtebbek.



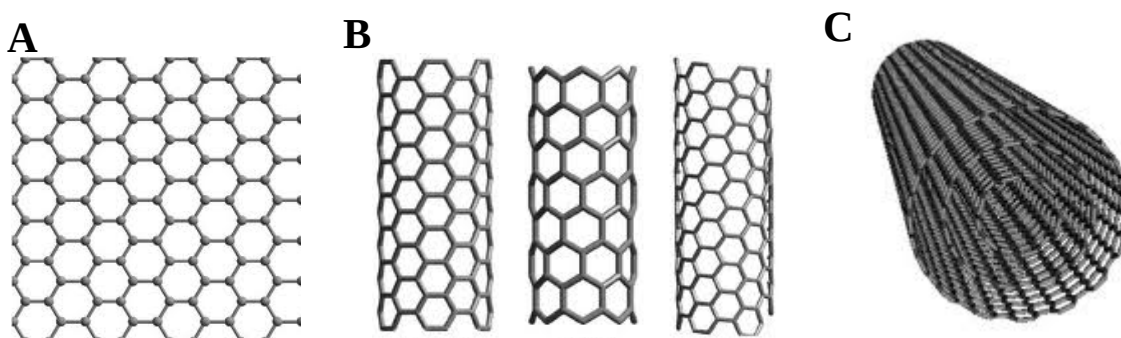
5. ábra: Cellulóz-nitrát membrán

Alkalmazás	Pórusméret (μm)
Mikroszűrés	0.1
Ultratisztítás	0.1
Sterilizálás	0.2
Baktériumkolónia eltávolítás	0.45
Analitikai csapadék	0.65
Részecske eltávolítás	5
Szedimentációs analízis	0.45
E. Coli, Coliform baktériumok	0.45
Mycoplasma eltávolítása	0.1
Steril szűrés	0.2

2. táblázat: Cellulóz-nitrát membránok alkalmazási lehetőségei

3.4. Szén nanocsövek előállítása

Az első nanocsöveket S. Iijima figyelte meg 1991-ben. Ezek az úgynevezett többfalú szén nanocsövek (multiwalled carbon nanotubes, MWCNT) voltak, jellemző külső átmérőjük 4-30 nm (attól függően, hogy hány atomi vastagságú graféncsőből áll, Iijima 2-50 falú nanocsöveket jegyzett le), hosszúságuk pedig 1 μm -ig terjed. Ezek egymásban koaxiálisan elhelyezkedő egyfalú nanocsövekből épülnek fel, a szomszédos rétegek közötti távolság 0,34 nm [14]. Két évvel később szintén Iijima és csoportja felfedezték az egyfalú szén nanocsöveket (single-walled carbon nanotubes, SWCNT), ezek egyetlen rétegű graféncsövet jelentenek [15] (6. ábra).



6. ábra: Grafénsík (A), egyfalú szén nanocső (B), többfalú szén nanocső (C) sematikus ábrák

Kezdetben a nanocsövek előállítására leginkább alkalmazott módszer az Iijima által is alkalmazott **ívkiörléses technika** volt. A szintézis vízhűtéses reaktorban történik, ezt előzetesen inert gázzal (Ar, He) töltik fel, és a két grafitелеktród (anód, katód) között

létrejött ívkisülés adja a magas hőmérsékletet ($T > 3500\text{K}$) [16]. Az anód minősége szerint két eljárást különböztetünk meg. Abban az esetben, ha az anód tiszta grafit, két termék keletkezik: korom (főleg fullerének) illetve egy üledék a katód végén, ami többfalú szén nanocsöveket tartalmaz [17]. A másik esetben az anód belseje grafitral kevert fémpor, ilyenkor a grafitral együtt a szén is elpárolog. A termék ilyenkor egy-és többfalú szén nanocsöveket, grafitizált falú nanorészecskéket illetve fémrészecskéket tartalmaz. A reaktor falán képződött korom összetétele pedig: egyfalú nanocsövek, nanorészecskék, fullerének, kisebb grafitlapok illetve amorf szén [18].

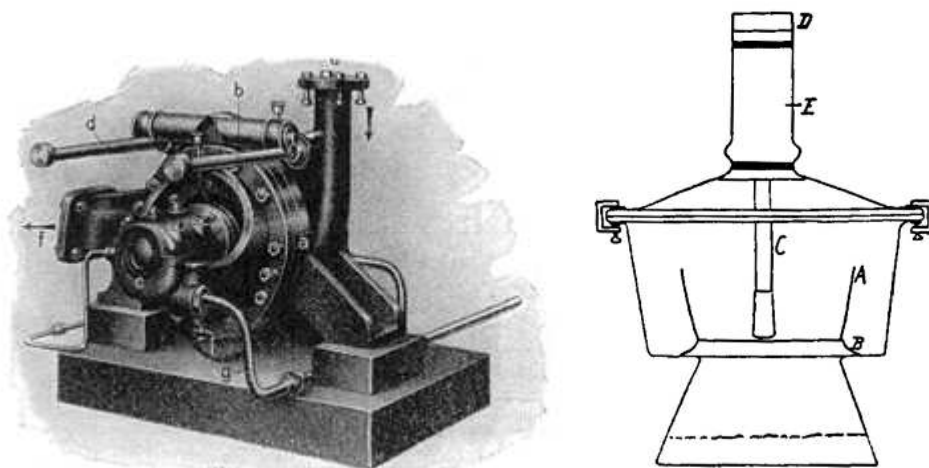
Nanocsövek előállítása lézeres elpárologtatással (ablációval): ekkor a grafit céltárgyat fűtött kemencébe helyezik és inert atmoszférában lézerimpulzussal elpárologtatják ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ha nagytisztaságú grafit a szénforrás, többfalú szén nanocső a termék, ha a grafit átmeneti fémmel (pl.: Co) kevert, egyfalú nanocső állítható elő [19].

Nanocsövek előállíthatóak még **szénhidrogének katalitikus bontásával (CVD)**. Ekkor alkalmas katalizátorok segítségével (hordozós átmenetifémet tartalmazó kompozitok), a szénhidrogének katalitikus bontásával állítanak elő nanocsöveket. A reakció magas hőmérsékleten zajlik ($T > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), légköri nyomáson és redukzív környezetben. A szénhidrogén (szénforrás) általában acetilén, N_2 vagy Ar inert gázzal hígítva [20].

Ezen eljárások mellett különlegesebb szintézis módszerek is léteznek, például cseppfolyós nitrogénben vagy ammóniában való előállítás, de nanocső keletkezhet extrém körülmények között, például repülőgépek sugárhajtóművében is- az adott ötvözetek tartalmazzák a megfelelő fémkomponenseket [21].

3.5. Mechanokémia, őrlés

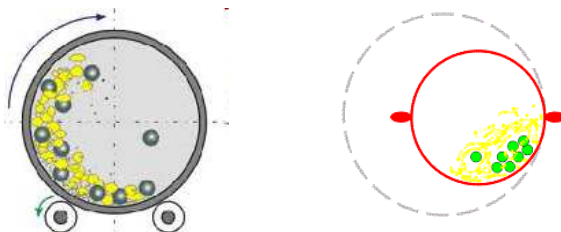
A mechanokémia a kémia azon ága, mely az összefüggéseket keresi a különböző fizikai-kémia változások és a mechanikai energiai között. Ez a gondolat Ostwald (1909, Nobel-díj) elméleti megfontolásain alapszik, aki feltételezte a kémiai és mechanikai energia közötti kapcsolatot. A mechanokémiát a fizikai kémia olyan részeként kezelte mint az elektrokémia, fotokémia vagy termokémia. Az 1920-as évektől kezdve szélesebb körű érdeklődés figyelhető meg ezen a területen, 1928-ban Pierce publikálta először a kolloid malmot (7. ábra).



7. ábra: Kolloid malom és a Parker által publikált reakcióedény

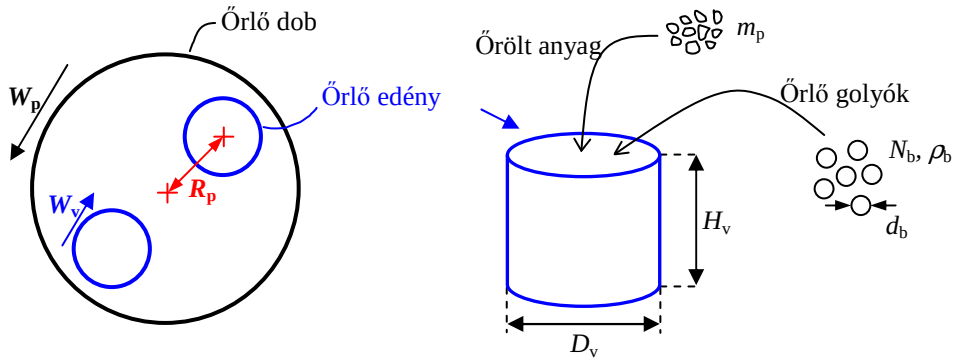
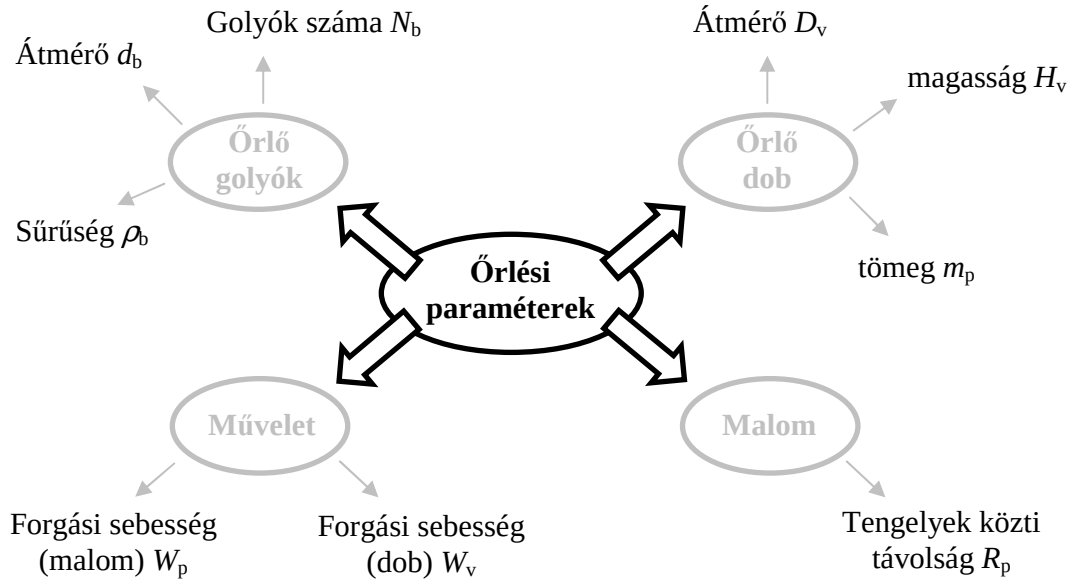
Carey Lea, akit az első mechanokémikusnak is neveznek számos kísérletet elvégzett különböző platina, ezüst, arany halogenidekkel és Parkerrel együtt (aki elsőként publikálta egy mechanokémiai reaktor ábráját) arra a következtetésre jutottak, hogy nagyon fontos az őrlés során az atmoszféra, ezért az őrlőedényüket a kísérlet során ekszikátorba helyezték (7. ábra) [22].

A golyós malom az őrlés legelterjedtebben alkalmazott eszköze, az iparban is széles körben használják különböző anyagok méretének csökkentésére. Az őrlési folyamat végbemehet száraz vagy nedves közegben is. Az őrlőgolyók egy horizontális tengely körül rotálnak, vízésés-szerű mozgást végezve (8. ábra). A golyós malmok egyik típusa a bolygó golyós malom. Ez általában kisebb méretű, főleg laboratóriumi alkalmazása elterjedt, a mintát nagyon kis méretűre képes őrölni. Az eltérés a normál golyós malomhoz képest az, hogy itt két forgási tengely van, a dob illetve a dob hordozó lemez, emiatt ki kell egyensúlyozni a rendszert egy másik dobbal vagy ellensúly használatával. Ezek úgynevezett bolygómozgást végeznek. Az őrlőgolyók és az őrlőedény forgási sebessége közötti különbség nagy mozgási energiákat okoz. Ez az oka annak, hogy nagy őrlési energiák alkalmazásával nagyon kis méretű, és homodiszperz méreteloszlású terméket kaphatunk a bolygó golyós malmok alkalmazásával.



8. ábra: Őrlés golyós malomban sematikus ábra

Az őrlési folyamat során számos paraméter befolyásolja az őrlési energiát (9. ábra), ezek megváltoztatásával eltérő kumulatív energiákat kaphatunk. Burgio és munkatársai felfedezték az összefüggéseket a kumulatív (E_{cum} , az őrlés során a mintával közölt teljes energia, J/g egységben) és becsapódási (E_b -ball impact, az egy golyó becsapódásával közölt energia) energiák között, az összefüggések alapján őrlési térkép készíthető, a kumulatív energia pedig ismert paraméterek esetén pontosan kiszámítható [23].



$$\Delta E_b^* = \frac{1}{2} \cdot \phi_b \cdot K_a \cdot \left(\rho_b \frac{\pi d_b^3}{6} \right) \cdot W_p^2 \left(\left(\frac{W_v}{W_p} \right)^2 \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \cdot \left(1 - 2 \frac{W_v}{W_p} \right) - 2 R_p \left(\frac{W_v}{W_p} \right) \cdot \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right) - \left(\frac{W_v}{W_p} \right)^2 \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \right)$$

$$E_{\text{cum}} = (\Delta E_b^* \cdot \nu_t \cdot t) / m_p$$

9. ábra: A kumulatív energiát befolyásoló paraméterek illetve a Burgio-féle egyenletek

4. Kísérleti rész

4.1. A kísérletek során felhasznált anyagok

- Többfalú szén nanocső (MWCNT, 2,5% Co-Fe/MgO katalizátor)
- Whatman cellulóz-nitrát membránok

4.2. A kísérletek során használt eszközök

- Fritsch P6 típusú bolygó golyós malom
- Fe-Cr-Ni (rozsdamentes acél) örlőedény
- Fe-Cr-Ni (rozsdamentes acél) golyók (d=5-és 10 mm)
- Elmesonic S80H ultrahangkád
- TA Q800 típusú DMA műszer
- Szűrőberendezés
- TEM: FEI Tecnai G² 20 X-TWIN
- SEM: Hitachi S-4700
- Memmert szárítószekrény

4.3. Kísérleti és vizsgálati módszerek

4.3.1. Szén nanocsövek őrlése bolygó golyós malomban



10. ábra: Fritsch P6 típusú bolygó golyós malom, rozsdamentes acél őrlőedény és rozsdamentes acél őrlőgolyók

Munkám során első feladatomban az volt, hogy különböző szabályozott hosszúságú szén nanocső mintákat állítsak elő. Ehhez Fritsch P6 típusú bolygó golyós malmot használtam rozsdamentes acél őrlőedénnyel illetve 5-és 10 mm-es rozsdamentes acél őrlőgolyókkal (10. ábra). Az őrléshez használt többfalú szén nanocső 2,5% Co-Fe/MgO katalizátorral, CVD technikával készült.

Az őrlés során a paraméterek megváltoztatása eltérő kumulatív energiákat okoz, ezáltal különböző hosszúságú szén nanocsöveket kaphatunk. Az őrlési sorozat során az általam változtatott érték a forgási sebesség volt, 150 rpm és 600 rpm között, 50 rpm léptékkel. 15 db 10 mm-es rozsdamentes acél golyóval, 6x10 percig végeztem az őrlést, a bemért MWCNT tömege pedig 0,5 g volt (3. táblázat).

Minta	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
W(rpm)	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
d _g (mm)	10									
N _g (db)	15									
t (perc)	60 (6x10)									
m (g)	0,5									

3. táblázat: Az alkalmazott őrlési paraméterek

4.3.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

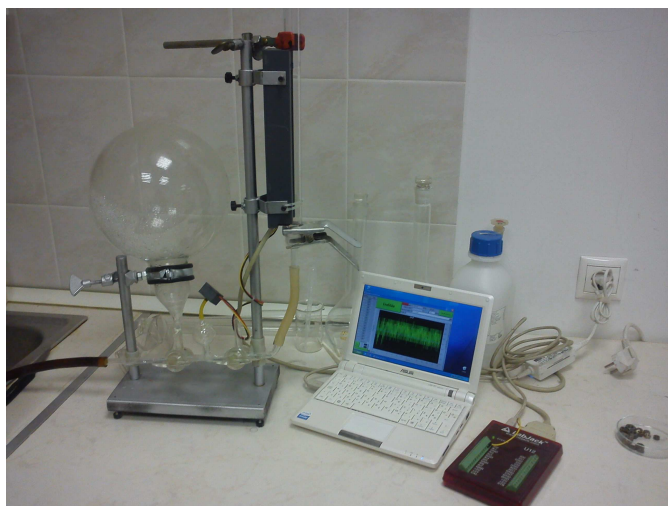
A TEM működési elve, hogy elektron sugárnyaláb segítségével „világítja” át a vizsgálandó mintát, az alkalmazott gyorsítófeszültség 100-400 keV tartományba esik. Az elektronok terjedéséhez légüres térre van szükség, emiatt nagyvákuumot kell alkalmaznunk. Az elektronsugarakat kondenzorlencsék fókuszálják a vizsgált mintára és az áthaladó sugarak pedig a képalkotó lencséken haladnak át, erősen nagyított képet adva. Ezt a képet nem csak optikailag vizsgálhatjuk, hanem hála a CCD (charge-coupled device) eszköznek, le is fényképezhetjük.

A különböző örlési beállításokkal előállított szén nanocső mintákról FEI Tecnai G² 20 X-TWIN TEM műszerrel felvételek készültek, melyeket ImageJava alkalmazás segítségével elemeztem, ezáltal megkaptam a különböző beállításokhoz tartozó átlagos csőhosszakat.

4.3.3. Szűrés

A szűrés nyomáskülönbség hatására végbemenő hidrodinamikai szétválasztó művelet. A szűrés folyamata során a szűrendő közeget porózus rétegen vezetik keresztül, mely a leválasztandó szilárd részecskék jelentős részét visszatartja. A szűrő pórusainak és a leválasztandó részecskék méretviszonyainak függvényében mélységi- és felületi szűrésről beszélhetünk.

- **Felületi szűrés:** általában perforált lemezzel, szitalemezzel, drótszövettel, szűrővászonnal, membránnal vagy szűrőpapírral történik. A felületen kivált szilárd anyag nem hatol be szűrőközegbe és a továbbiakban szűrőréteggént viselkedik.
- **Mélységi szűrés:** kavics-, homok, ill. koksztöltésű szűrőkkel történik, pl.: a talajon átszivárgó víz is mélységi szűréssel tisztul. Ekkor a részecskék behatolnak a szűrőközegbe, ott a leválasztandó részecskéknél nagyobb keresztmetszetű üregekben, csatornáknak lerakódnak [24].



11. ábra: A minták előállításához használt szűrőberendezés

Munkám során a 11. ábrán látható szűrőberendezést alkalmaztam, mely alkalmas az alkalmazott vákuum illetve a szűrés sebességének mérésére.

A különböző mérettel rendelkező szén nanocső mintákból 0,025 g-ot 100 ml desztillált vízben 15 percre ultrahang kádba helyeztem, majd utána azonnal elvégeztem a szűrést, mely során azt figyeltem meg, hogy a nanocsövek illetve a membrán pórusainak méretétől függően mennyire képesek a nanocsövek a pórusokba behatolni. A szűrési művelet után a DMA mérés előtt a mintákat 24 órán át 60 °C-os szárítószekrényben szárítottam, hogy a pórusokban maradt nedvesség ne okozzon problémát.

Később az elkészített membrán mintákból a további vizsgálatokhoz megfelelő méretű, téglalap alakú mintákat vágtam ki.

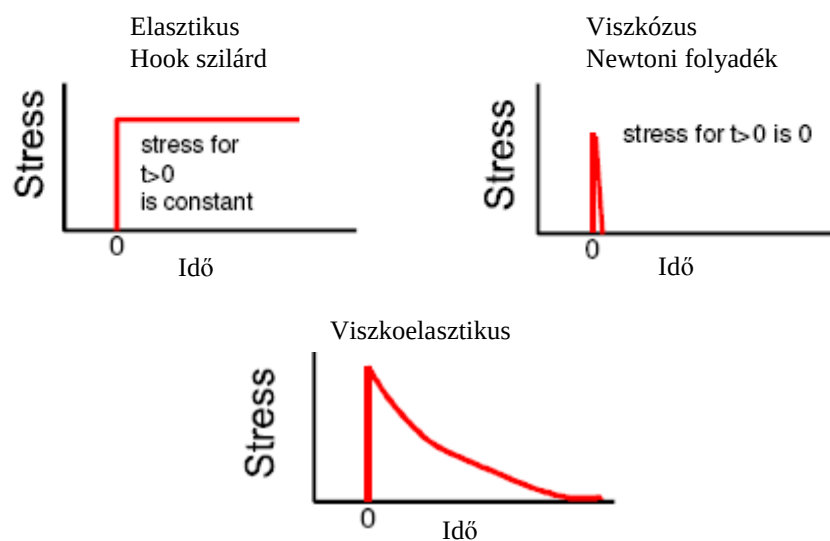
4.3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp működési elve, hogy a minta felszínének meghatározott területét irányított elektronnyalábbal meghatározott minta szerint végigpásztázza, és az elektronsugár és a minta kölcsönhatásából érkező jelet detekálja. A pásztázó elektronmikroszkóp legáltalánosabban használt sajátossága az, hogy a vizsgált anyagok felszínének alaki tulajdonságairól nagy felbontású és nagyítású, ugyanakkor nagy mélységélességű képet tud alkotni.

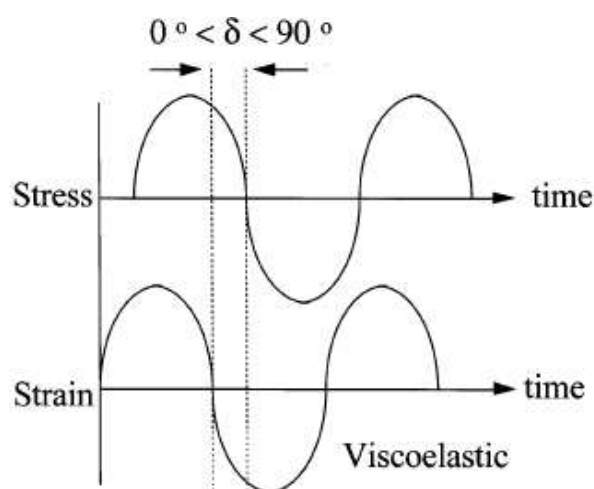
A szűréssel előállított szén nanocső/cellulóz-nitrát mintákról Hitachi S-4700 típusú SEM műszerrel felvételek készültek, melyek alapján következtethetünk, hogy adott esetben mennyire volt képes behatolni a membrán pórusaiba a szűrt többfalú szén nanocső.

4.3.5. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A Dinamikus mechanikai módszerek az anyagok viszkoelasztikus tulajdonságait jellemzik az alkalmazott oszcillációs hatás frekvenciája vagy a hőmérséklet függvényében. A „viszkoelasztikus” kifejezés úgy definiálható, hogy minden anyag esetén figyelembe vesszük a viszkózus (folyékony) illetve a rugalmas (szilárd) tulajdonságokat is [25]. Az ideális rugalmas anyag viselkedését matematikailag a Hooke-törvény írja le.



12. ábra: A rugalmas válasz az alkalmazott stress-re ideális elasztikus, ideális viszkózus és viszkoelasztikus anyag esetén



13. ábra: A δ fázisszög-eltolódás az alkalmazott mechanikai feszültség és a kapott válasz (strain) között

Ideális rugalmas anyag esetében az alkalmazott mechanikai feszültség (stress) és a hatására létrejövő változás (strain) egy konstans értéket eredményez, ez a Young modulus, a mechanikai hatásra kapott válasz pedig azonnali.

Ideális folyadékokra (Newton javaslata alapján) az alkalmazott hatásra a kapott válasz időfüggő (12. ábra), ezt pedig a δ fázisszög eltolódással jellemezhetjük (13. ábra). A legtöbb polimer rendszerben ötvöződnak az elasztikus és viszkózus tulajdonságok, ekkor nem csak a kapott válasz a fontos, hanem a mechanikai hatás és a válasz közötti idő is. Az ilyen anyagokat viszkoelasztikusnak nevezzük [26], ekkor az alkalmazott mechanikai feszültség (stress) az idővel csökken.



14. ábra: Q800 típusú DMA műszer és a mérésekhez használt Tension:Film típusú mérőfej

Az általunk használt műszer a 14. ábrán látható TA Q800 típusú DMA volt. A műszer specifikációi a 4. táblázatban láthatóak (megfelelő kalibráció mellett).

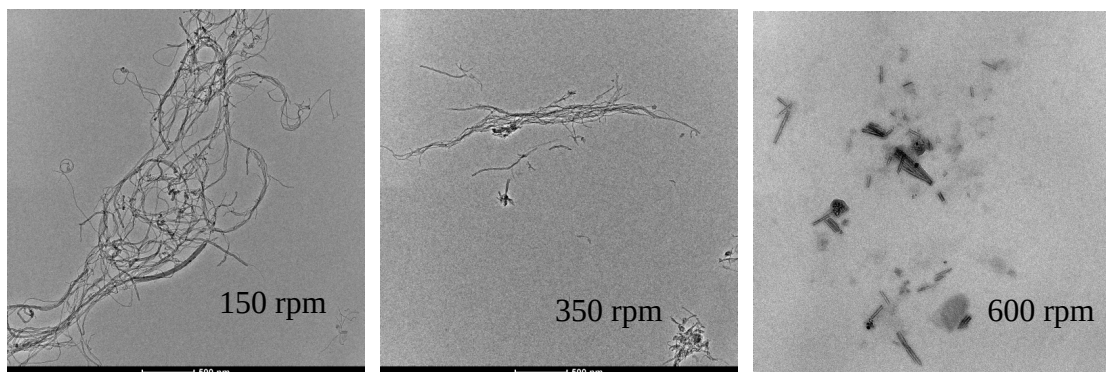
Alkalmazott erő	0,0001-18 N
Alkalmazott erő pontosság	0,00001 N
Modulus precízió	+/- 1%
tan δ érzékenység	0,0001
tan δ pontosság	0,00001
Alkalmazható frekvencia	0,01-200 Hz
Izotermális stabilitás	+/- 0,1 °C

4. táblázat: A Q800 típusú DMA műszer specifikációi

5. Eredmények és értékelésük

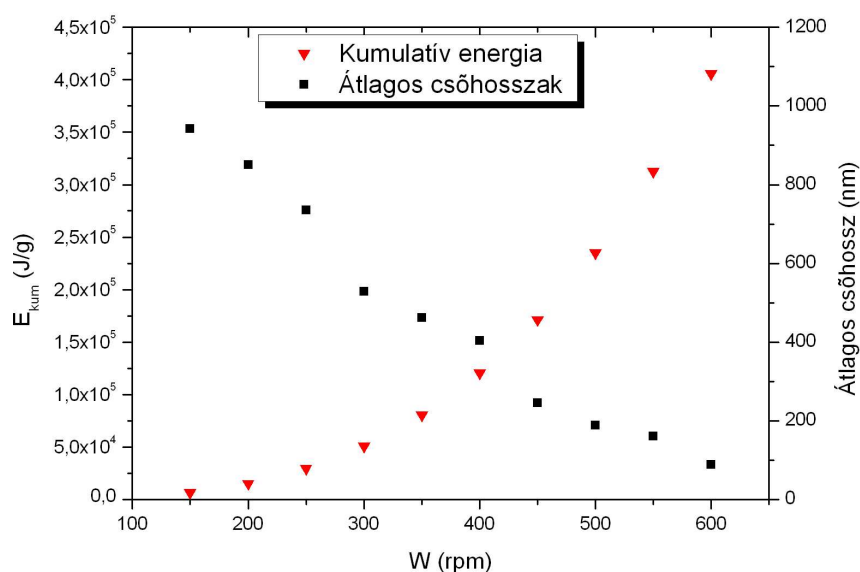
5.1. Őrlési eredmények értékelése TEM-felvételek alapján

Az elvégzett őrlési sorozat során a forgási sebességet változtattam 150 rpm-től 600 rpm-ig 50 rpm léptékkal. A mintákról transzmissziós elektronmikroszkóppal készültek felvételek (15. ábra).



15. ábra: Eltérő őrlési paraméterekkel előállított MWCNT minták TEM felvétele

A TEM felvételek elemzését ImageJava képelemző alkalmazás segítségével végeztem, mely során megkaptam az adott őrlési paraméterhez tartozó átlagos csőhosszakat. Az adott W (forgási sebesség) és egyéb paraméterek pontos ismeretében az adott paraméterhez tartozó kumulatív energia is számolható. A fentiek alapján megkaphattam az adott kumulatív energiákhoz tartozó átlagos csőhosszakat.



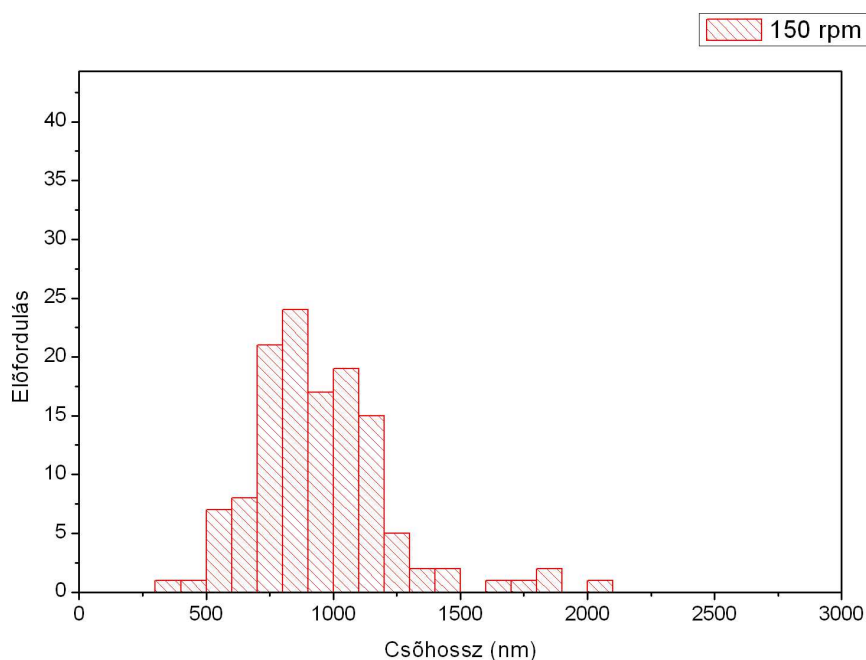
16. ábra: A kumulatív energiák és az átlagos csőhosszak a forgási sebességek függvényében

Ahogy az a 16. ábrán látható, ahogyan növeltük a forgási sebességet, a kumulatív energiaértékek is nőttek, egyre nagyobb volt az őrlés során alkalmazott energia, mivel minél gyorsabban forgott az őrlőedényünk, egyetlen golyó becsapódása is annál nagyobb energiával bírt.

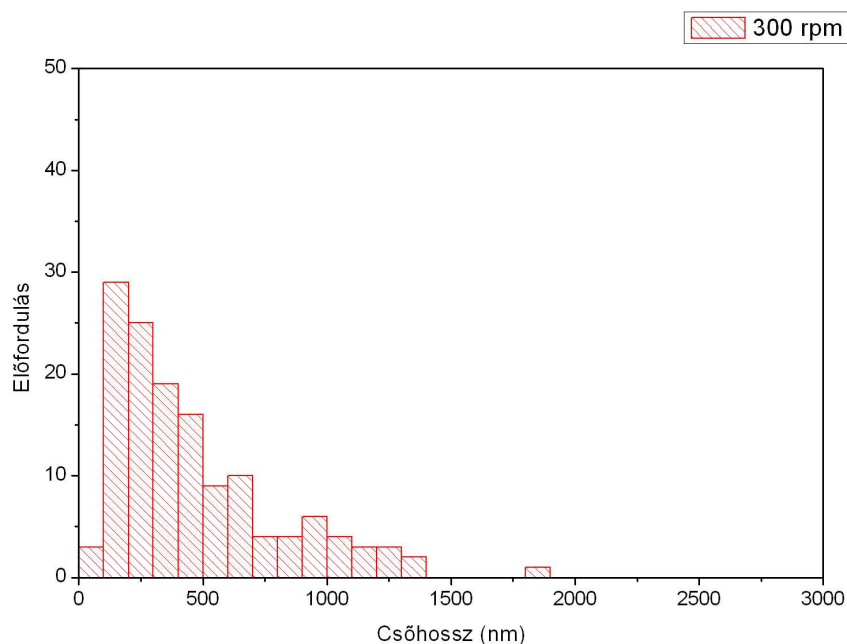
Az adott kumulatív energiaértékekhez tartozó átlagos csőhosszakat TEM felvételek elemzésével nyertem, és azt tapasztaltam, hogy minél nagyobb volt az alkalmazott forgási sebesség (és emiatt a kumulatív energia is), az átlagos csőhosszak egyre rövidebbek lettek. Míg a csupán 150 rpm forgási sebességgel őrlött minta átlagos hossza 950 nm körüli, addig a nagyobb energiával, 600 rpm forgási sebességgel őrlött minta esetén ez az érték már csak 100-200 nm körüli.

5.2. A különböző kumulatív energiával őrlött MWCNT minták hosszeloszlása

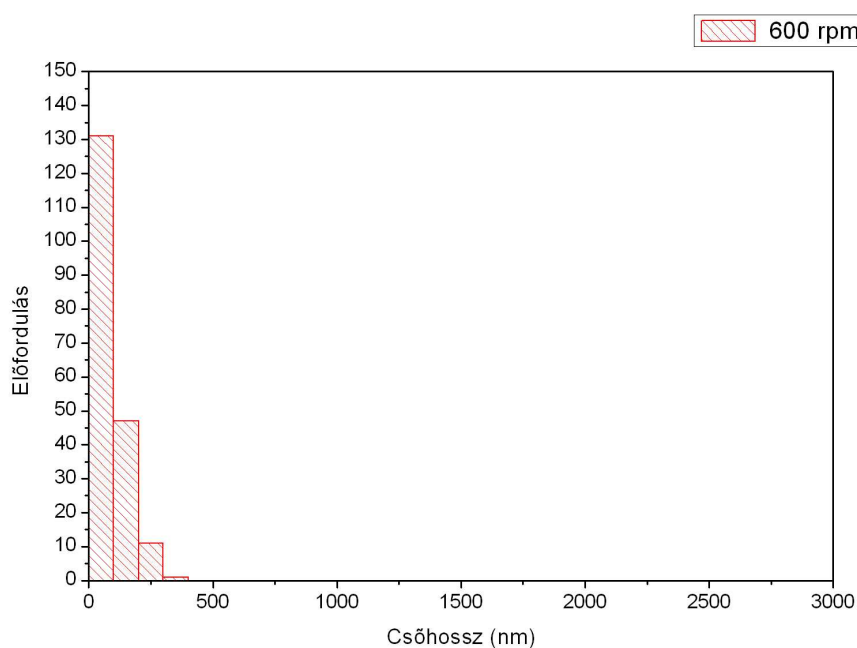
Az őrlési sorozatban előállított minták esetében a TEM felvételek kiértékelésével megkaptam az átlagos csőhosszakat, ezen értékek alapján hisztogramokat készítettem (17-19. ábrák).



17. ábra: A 150 rpm forgási sebességgel őrlött szén nanocső minta jellemző hosszúságeloszlása



18. ábra: A 300 rpm forgási sebességgel őrlött szén nanocső minta jellemző hosszúságeloszlása



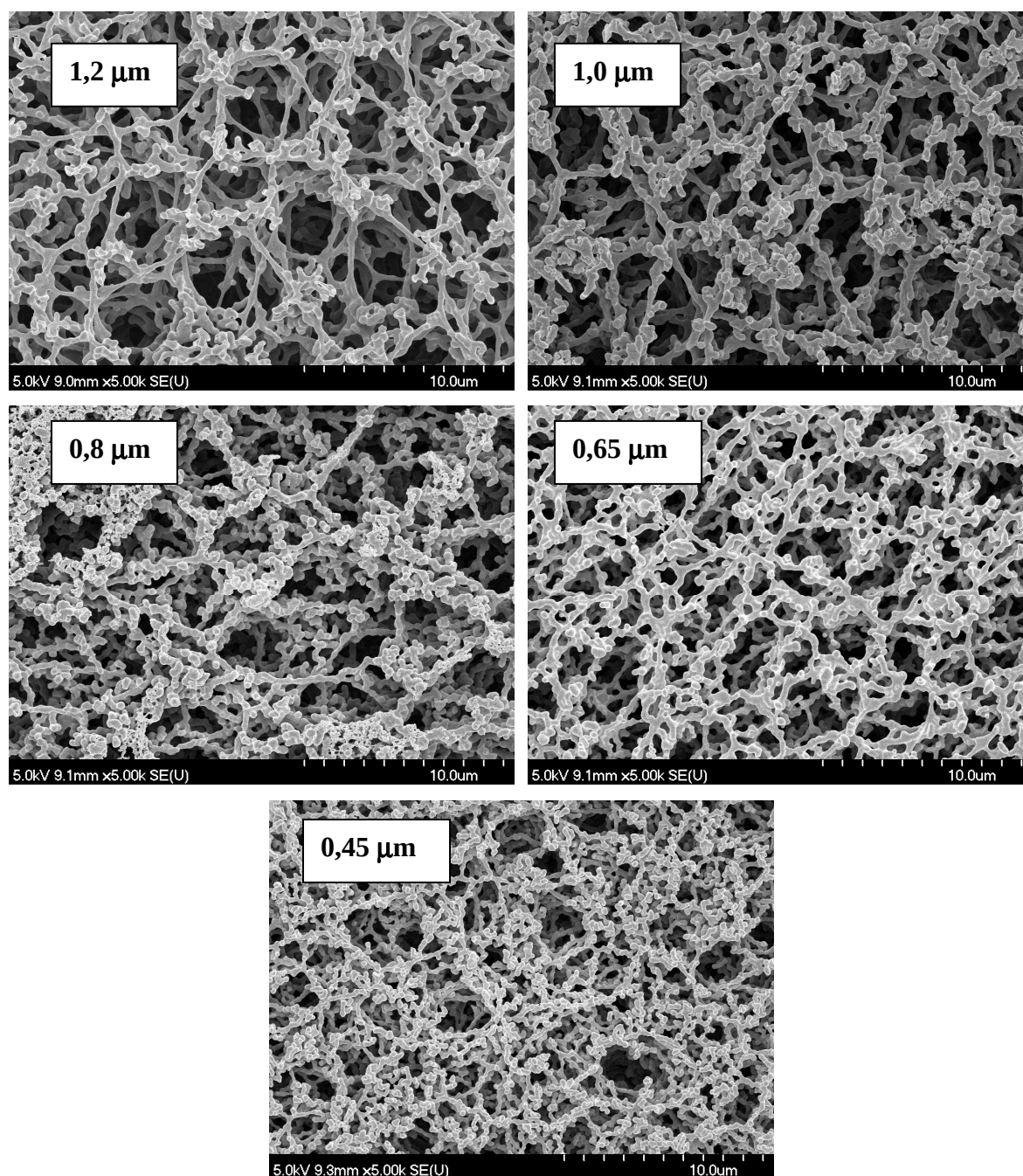
19. ábra: A 600 rpm forgási sebességgel őrlött szén nanocső minta jellemző hosszúságeloszlása

Jól látható, hogy a kis energiával, 150 rpm forgási sebességgel (A1) őrlött minta esetén a méreteloszlás még nem teljesen egyenletes, de elmondható, hogy a nanocsövek még elég hosszúak, 950-1000 nm-es méretűek maradtak. A nagyobb energiával, 350 rpm (A5) forgási sebességgel őrlött minta esetén az átlagos csőhossz 500 nm körüli, de még előfordulnak a hosszabb csövek is. A legnagyobb forgási sebesség (600 rpm, A10) esetén

azt látjuk, hogy a nanocsövek mérete 100-200 nm közé esik, és elég szűk, homodiszperz mérettartományban mozog.

5.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

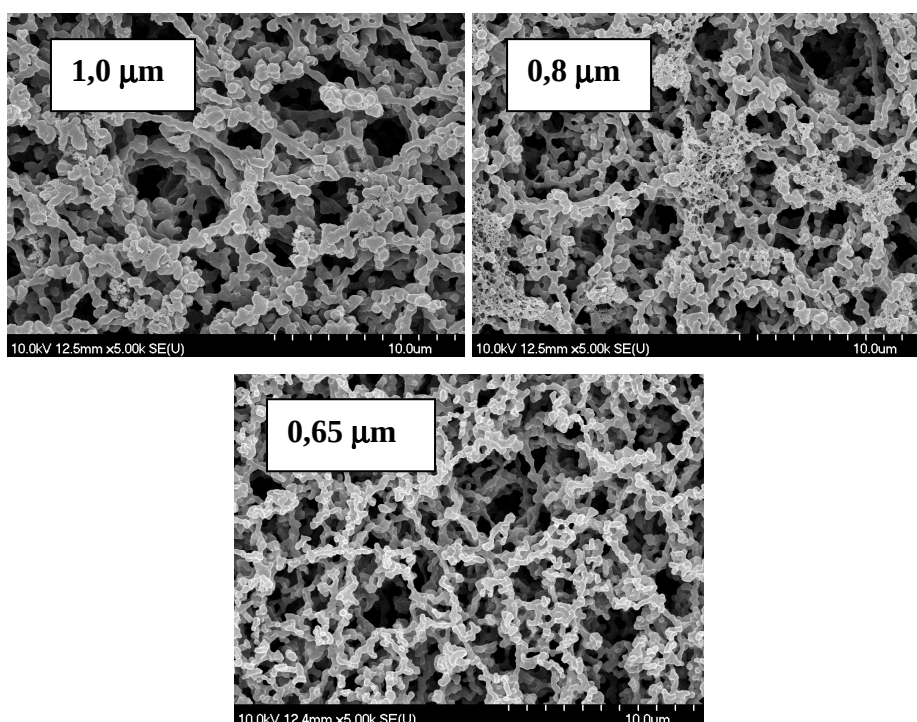
Első lépésben a rendelkezésre álló cellulóz-nitrát membránokról készítettünk pásztázó elektronmikroszkóppal felvételeket.



20. ábra: A különböző pórusmérettel rendelkező cellulóz-nitrát membránok SEM felvétele

A SEM felvételeken (20. ábra) jól megfigyelhető a különböző átlagos pórusmérettel rendelkező membránok közötti különbség. Az is látható, hogy minél kisebb a pórusméret, a membránon belül a cellulóz nitrát „szálak” vastagsága is annál kisebb, ez az információ a későbbiek során hasznos lehet. A további mérésekhez az alábbi három féle pórusméretű membránt választottam ki, az 1,0; 0,8 és 0,65 μm -es.

Első lépésben referenciamintákat készítettem, ekkor desztillált vizet szűrtem át a fenti kiválasztott három membránon. Fontos tudni, hogy a szűrés folyamata alapvetően rontcsolhatja a membrán szerkezetét.

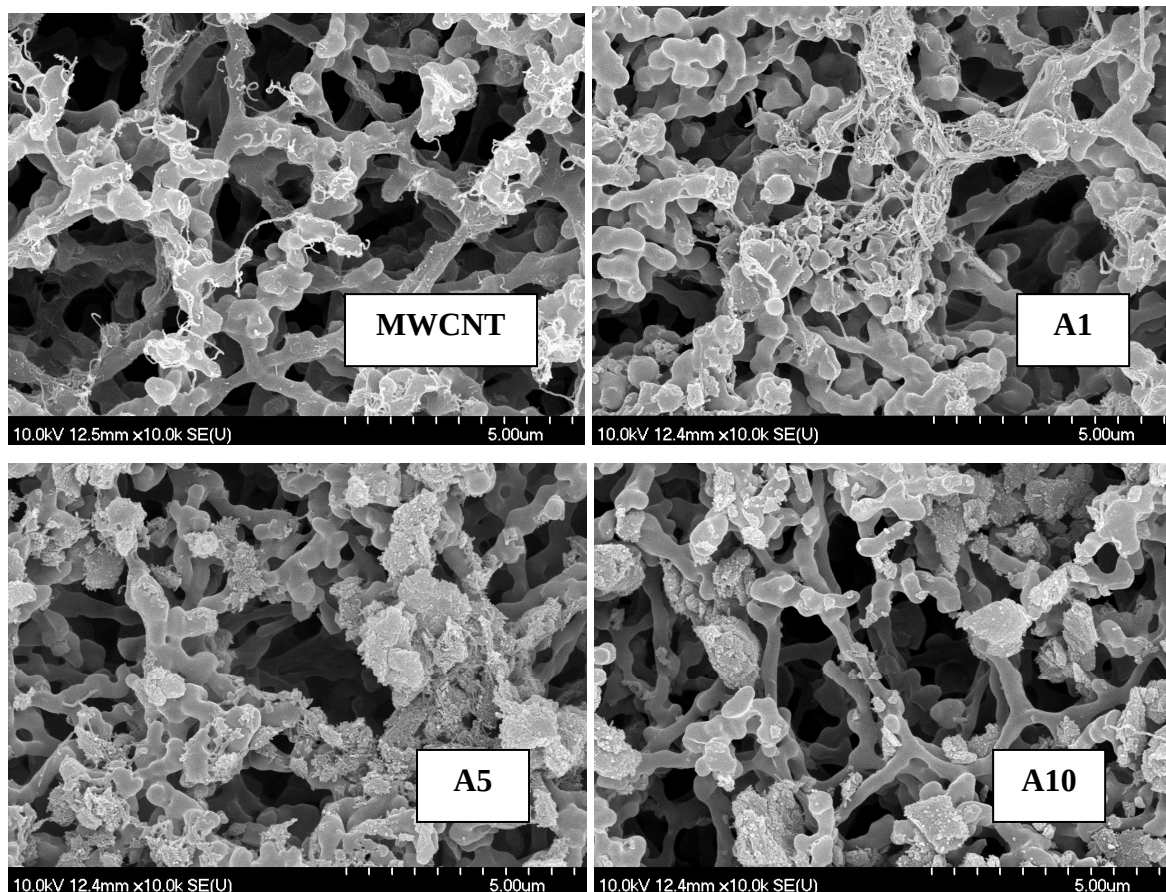


21. ábra: Desztillált vízzel szűrt cellulóz-nitrát membránok SEM felvételei

Lényeges különbség a referenciaminták illetve a szűrés nélküli membránok között a SEM felvételeken nem látható (21. ábra), a szűrés hatása a mechanikai mérések során okozhat eltéréseket.

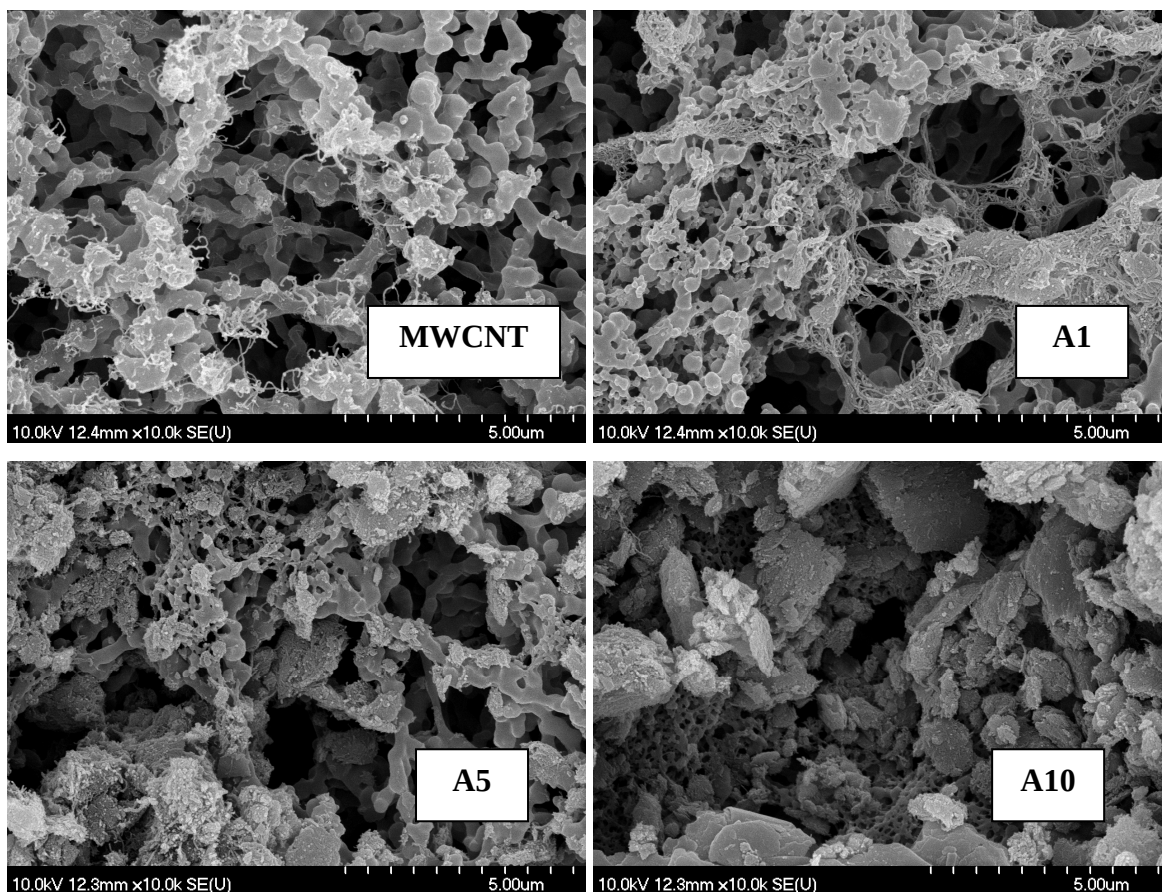
A további kísérletekhez az 1,0; 0,8 és 0,65 μm -es névleges pórusméretű membránokat használtam. A szűréshez használt szén nanocső minták pedig az alábbiak voltak: örletlen többfalú szén nanocső (MWCNT); 150 rpm forgási sebességgel örölt MWCNT (A1); 350 rpm forgási sebességgel örölt MWCNT (A5) és 600 rpm forgási sebességgel örölt MWCNT (A10).

Az összes előállított mintáról felvétel készült pásztázó elektronmikroszkóppal, melyeken jól megfigyelhető, hogy a különböző méretre őrölt szén nanocsövek hogyan és milyen mélyre tudnak behatolni a membrán pórusaiba.



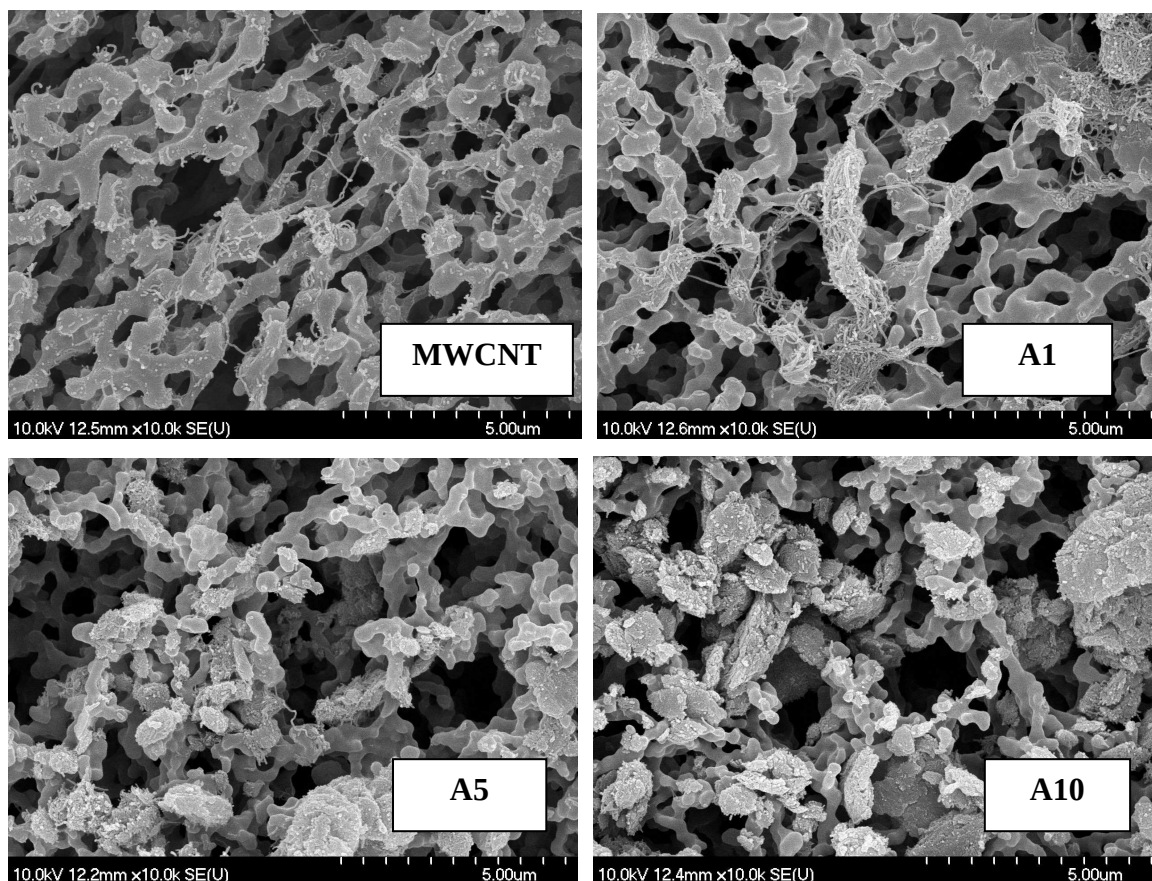
22. ábra: A különböző méretű szén nanocsővel történt szűrés után készült SEM felvételek az 1,0 μm -es membrán esetén

A 22. ábrán látható, hogy minél nagyobb energiájú volt az őrlés, a szén nanocsövek annál kisebb méretűek lettek. Míg az őrletlen MWCNT használata során a 15 perc ultranagos kezelés elég volt a szűrés előtt ahhoz, hogy ne aggregálódjanak a csövek, addig a legnagyobb energiával őrölt minta esetén nem, ez jól látszik a SEM felvételen is, a rövid nanocsövek összetapadtak, és nem képesek behatolni a membrán pórusaiba sem.



23. ábra: A különböző méretű szén nanocsővel történt szűrés után készült SEM felvételek az 0,8 µm-es membrán esetén

A SEM felvételek alapján hasonló eredményre lehet következtetni a 0,8 µm-es pórusméretű membránból készült minták esetében, mint amit az 1,0 µm-esnél láttunk (23. ábra). Az őrletlen MWCNT szűrése esetén valószínűleg a hosszú csövek nem voltak képesek behatolni a membrán pórusaiba. Az A1-es minta esetében az látható, hogy a csövek behatoltak a membrán belsejébe és pókhálószerűen helyezkedtek el az egyik póruson belül. Az A5 minta esetében a csövek a nagyobb őrlési energia miatt rövidebbek lettek és képesek behatolni a membránba. Az A10 minta esetén az tapasztalható, hogy a nagyon rövid, aggregálódott csövek nem hatoltak be a pórusba, inkább bevonták a membrán felszínét.



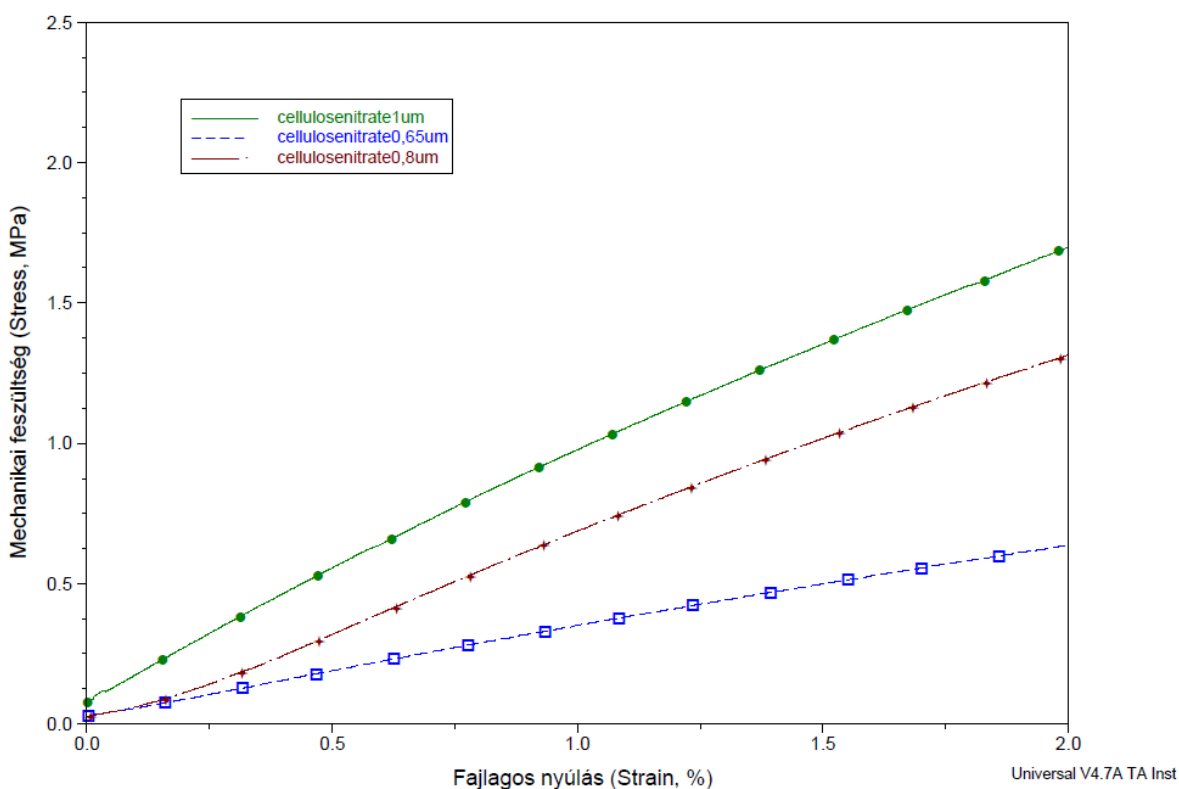
24. ábra: A különböző méretű szén nanocsővel történt szűrés után készült SEM felvételek az 0,65 µm-es membrán esetén

A 24. ábrán a 0,65 µm-es névleges pórusméretű membránból előállított minták SEM felvételei láthatóak. A tapasztalatok az 1,0 és 0,8 µm-es pórusú mintákhoz nagyon hasonlóak. A nagy csőhosszal rendelkező őrletlen MWCNT szűrése során nem igazán képesek a pórusokba behatolni, A1 és A5 minták esetében a mélyebb rétegekben is látható a szűrt nanocső, a nagy energiával őrölt A10 esetben pedig az előzőekben tapasztalt módon a csövek inkább a membránok felületén találhatók meg.

5.4. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

Következő lépésben Dinamikus mechanikai analízissel vizsgáltam a minták mechanikai tulajdonságait. Arra voltam kíváncsi, hogy van-e különbség a különböző pórusmérettel rendelkező cellulóz-nitrát membránok mechanikai sajátságai között, és ezek a tulajdonságok változnak-e a szűrés hatására. Ezek után azt vizsgáltam, hogy a különböző átlagos csőhosszal rendelkező szén nanocsövekkel való szűrés hogyan befolyásolja a membránok mechanikai tulajdonságait.

Az első mérés során a különböző névleges pórusmérettel rendelkező cellulóz-nitrát membránok szakítódíagramjait (mechanikai feszültség-fajlagos nyúlás) görbéit vettem fel. A használt műszer TA Q800 típusú DMA volt. Ehhez Tension:Film típusú DMA mérőfejet használtam, ami kiválóan alkalmas vékony filmek mechanikai sajátságainak vizsgálatára. A beállított mérési program a Strain Rate mérési lehetőségen belüli Strain Ramp módszer volt. Ekkor a műszer állandó hőmérsékleten tartja a kemenceteret, izotermális körülményt állít be (ebben az esetben 30°C -ot), miközben a fajlagos nyúlást (strain) növeljük 0-tól 2,0 %-ig, 0,2% /perc sebességgel. Az alkalmazott előfeszítés 0,001 N volt. A mérés során tehát mi állítjuk be az elérni kívánt fajlagos nyúlást, a műszer pedig méri a mintában ébredő mechanikai feszültséget (stress).



25. ábra: A három kiválasztott pórusméretű membrán szakítódíagramja

Az eredmények értékelése során a műszerhez tartozó kiértékelő programot, a TA Universal Analysis-t használtam. A 25. ábrán látszik, hogy a SEM felvételeken megfigyelt eltérő pórusméretekhez tartozó szerkezet jelentősen befolyásolja a mechanikai sajátságokat. A szakítódigram kezdeti lineáris szakaszából kiszámolhatóak az anyagra jellemző Young-modulus értékek, melyeket az 5. táblázat tartalmazza. A Young modulus egy rugalmassági modulus, ami az adott anyagra jellemző állandó és az adott anyag merevségéről ad információt. A lineárisan rugalmas anyag Hooke-modelljében a húzó vagy nyomó mechanikai feszültség (σ) a fajlagos nyúlással (ϵ) arányos. Az arányossági tényező a rugalmassági modulus:

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

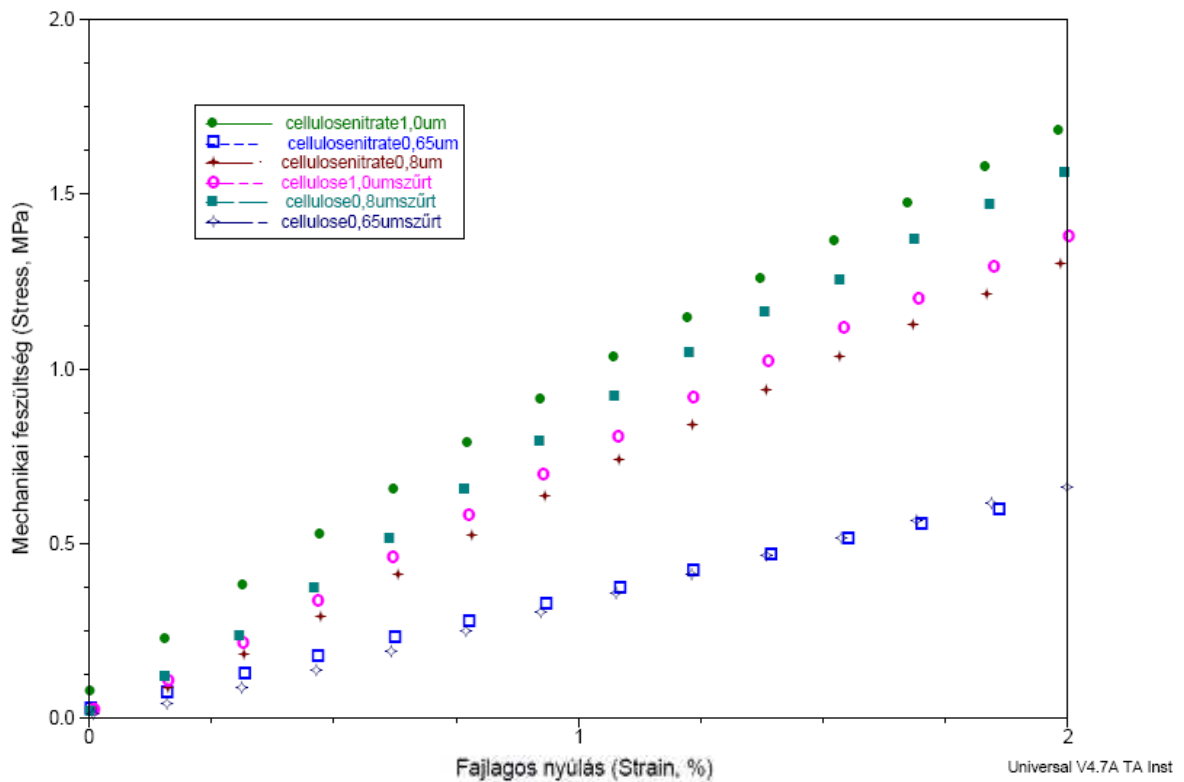
Jele E , mindig pozitív szám, szokásos mértékegysége N/mm² (MPa) vagy kN/cm². A viszkoelasztikus anyagok esetében a rugalmassági modulus nem csak az anyagi minőségtől, hanem az alkalmazott terheléstől is függ.

Névleges pórusméret (μm)	Young modulus (E, MPa)
1,0	1,099
0,8	0,612
0,65	0,346

5. táblázat: Mért Young modulus értékek

Minél kisebb a névleges pórusméret, az 5. táblázatban láthatjuk, hogy az anyagra jellemző Young modulus érték annál kisebb lett. Ebből arra következtethetünk, hogy a pórusméret befolyásolja a rugalmas tulajdonságokat.

Ezek után azt vizsgáltam, hogy a szűrés folyamata hogyan változtatja meg a membránok mechanikai sajátságát, ezért desztillált vizet szűrtem át rajtuk, így előállítottam a referenciamintákat, az előzőekben leírt módon ezeknek is felvettem a szakítódigramjait (26. ábra). Általánosságban elmondható, hogy maga a szűrés folyamata valamelyest roncsozhatta a membrán szerkezetét, hiszen a számolt Young modulus értékek a szűrés után általában csökkentek (6. táblázat).

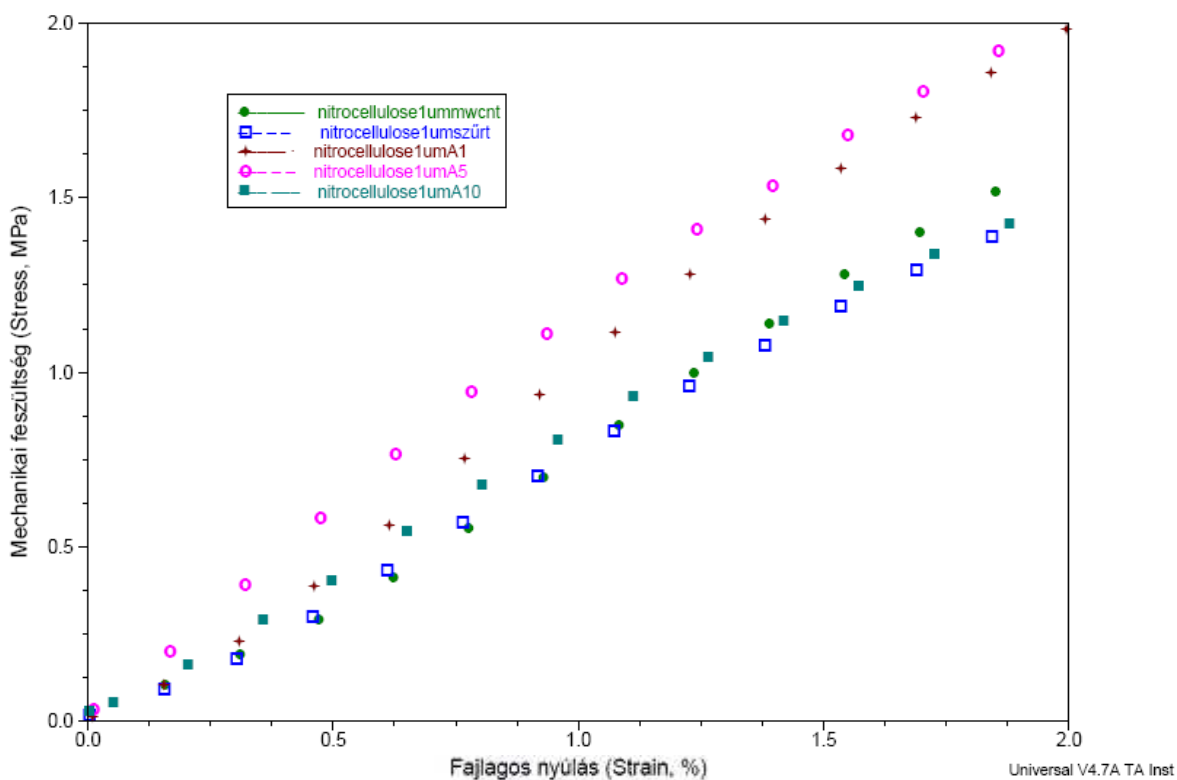


26. ábra: Desztillált vízzel szűrt referenciaminták illetve a szűretlen membránok szakítódíagramjai

	Névleges pórusméret (μm)	Young modulus (E, MPa)
Szűretlen minták	1,0	1,099
	0,8	0,612
	0,65	0,346
Szűrt referencia minták	1,0	0,742
	0,8	0,791
	0,65	0,302

6. táblázat: A szűretlen és szűrt minták esetén számolt Young modulus értékek

A következőkben az 1,0 μm pórusméretű cellulóz-nitrát membránokat vizsgáltam. A már részletezett módon beleszűrtem a különböző átlagos csőhosszal rendelkező többfalú szén nanocsöveket a membránba és felvettem a szakítódíagramokat, hogy következtethessek arra, hogyan befolyásolják a nanocsövek a különböző sajátságokat (27. ábra).



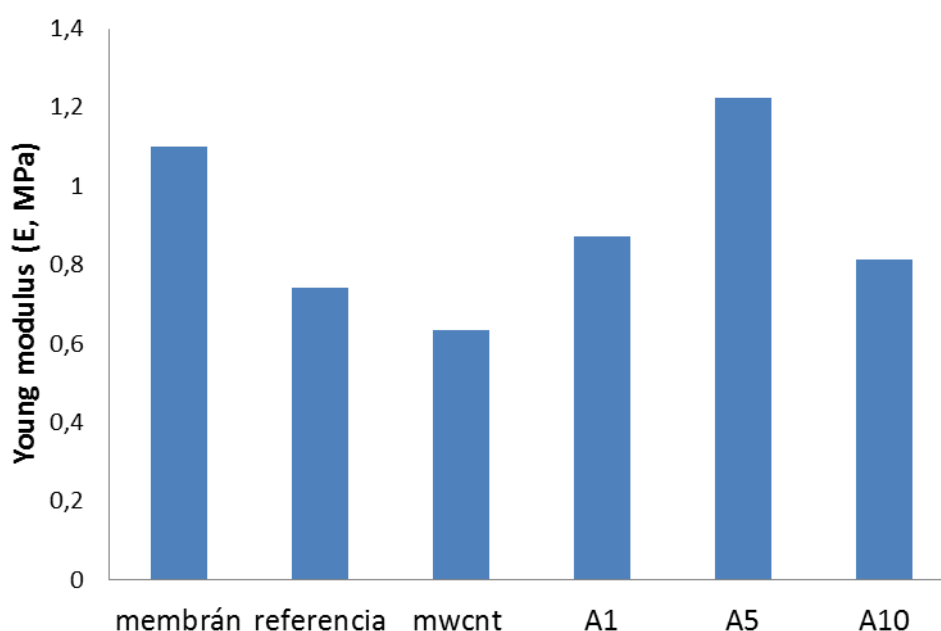
27. ábra: Szakítódíagramok az 1,0 μm -es pórusméretű cellulóz-nitrát membránok esetén

Szűrt anyag	Átlagos csőhossz (nm)	Young modulus (E, MPa)
Szűretlen membrán	-	1,099
Desztillált víz (referencia)	-	0,742
Örletlen MWCNT	1200	0,633
A1 (150 rpm)	950	0,871
A5 (350 rpm)	500	1,225
A10 (600 rpm)	150	0,812

7. táblázat: Mért Young modulus értékek a 1,0 μm -es pórusméretű cellulóz-nitrát membránból készült minták esetén

A 7. táblázatban szereplő eredményekből az látszik, hogy a legjobb tulajdonságokat a mechanikai feszültség-fajlagos nyúlás mérése szerint az A5 paraméterrel örölt szén nanocsővel szűrt minta adta, ez javított a legtöbbet a nanocsővel szűrt membrán minták közül a Young modulus értékén. Azt is láthatjuk, hogy hosszú csövekből álló örletlen szén nanocsővel való szűrés nem növelte a rugalmassági moduluszt, ez lehet amiatt, hogy a nagy méret miatt a nanocső nem volt képes behatolni a membrán pórusaiba, és csak kevés tapadt meg a felületen, ahogy az a SEM felvételeken is látszik. Az A1 paraméter esetén az átlagos

csőhossz még mindig elég nagy, közelítőleg akkora, mint az 1,0 μm -es cellulóz-nitrát membrán fajlagos pórusmérete, így ez sem volt képes a mélyebb rétegekbe hatolni. Az A5 paraméter bizonyult ebben az esetben ideálisnak, ez amiatt lehet, hogy az átlagosan 500 nm hosszú csövek valamennyire behatolhattak a pórusokba. A nagy energiával őrlött A10 minta esetén már a SEM felvételek is azt mutatták, hogy a nanocsövek nagyon rövidek, megközelítőleg 150 nm-es átlagos hosszal rendelkeznek és már az őrlés során aggregálódtak, így bár kis mértékben behatoltak a pórusokba, főleg az aggregátumok tapadtak meg a membrán felső rétegein.



28. ábra: Az 1,0 μm -es pórusméretű minták mért Young modulus értékei

A 7. táblázat eredményei alapján oszlopdiagramot készítettem. Megfigyelhető a Young modulusok esetén a szűrés roncsoló hatása illetve a szén nanocsövek erősítő hatása is, leginkább az A5 minta esetén (28. ábra).

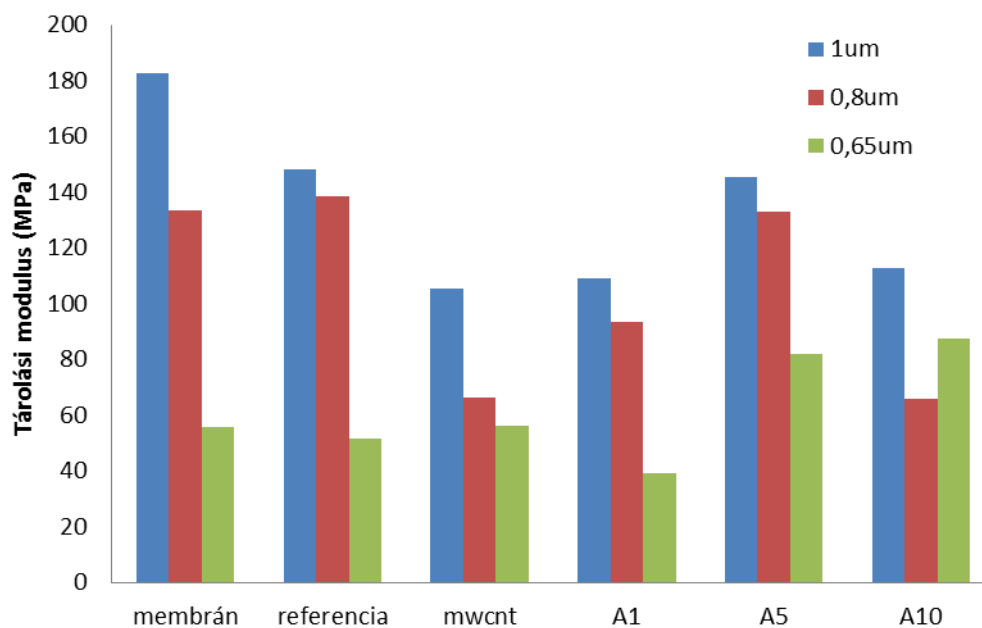
Ezek után az összes előállított minta $\tan\delta$, tárolási-és veszteség modulus értékeire voltam kíváncsi, ezért egy más féle DMA mérési beállítást alkalmaztam: Frequency- Strain mérés során a beállított mérési paraméterek az alábbiak voltak: 0,01 N előfeszítés, 30 μm -es amplitúdó, és konstans 1 Hz frekvencia. A műszer ekkor is izotermális körülmények között vizsgálta a mintákat.

A mérés során a 8. táblázatban szereplő tárolási-és veszteség modulusokat, $\tan\delta$ és δ értékeket kaptuk, melyek az 1 Hz frekvenciaértékhez tartoztak.

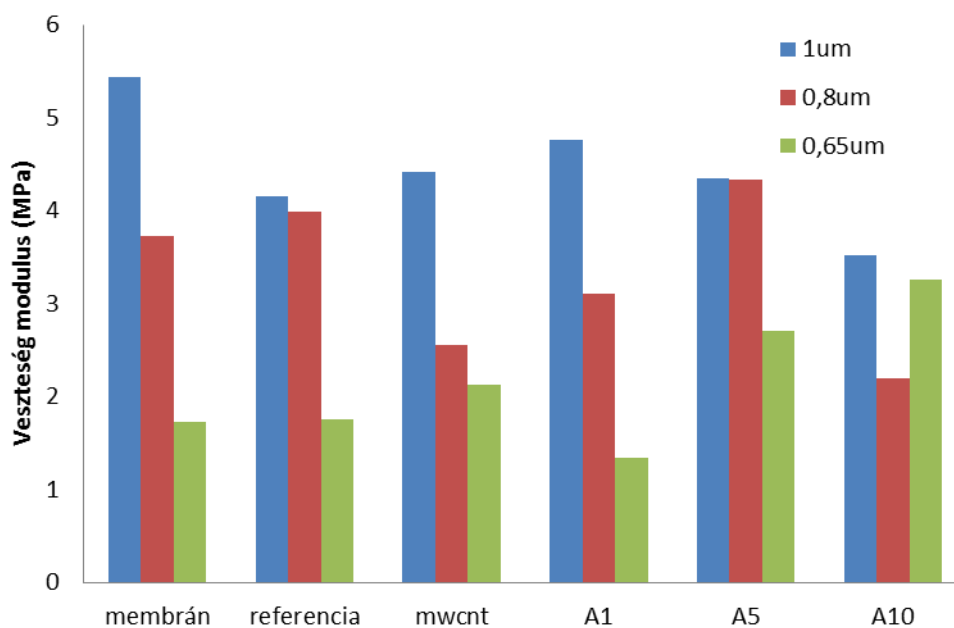
Pórusméret	Szűrt anyag	Tárolási modulus (MPa)	Veszteség modulus (MPa)	tan δ	δ
1,0 μm	Üres membrán	182,68	5,44	0,029	1,662
	Desztillált víz	148,24	4,15	0,029	1,673
	Örletlen MWCNT	105,14	4,41	0,042	2,406
	A1 (150 rpm)	109,00	4,76	0,044	2,520
	A5 (350 rpm)	145,48	4,34	0,030	1,719
	A10 (600 rpm)	112,55	3,52	0,031	1,776
0,8 μm	Üres membrán	133,27	3,73	0,028	1,605
	Desztillált víz	138,66	3,99	0,029	1,662
	Örletlen MWCNT	66,39	2,55	0,039	2,235
	A1 (150 rpm)	93,27	3,10	0,034	1,948
	A5 (350 rpm)	133,09	4,33	0,033	1,891
	A10 (600 rpm)	65,73	2,19	0,034	1,948
0,65 μm	Üres membrán	55,72	1,72	0,031	1,776
	Desztillált víz	51,61	1,75	0,033	1,892
	Örletlen MWCNT	55,94	2,12	0,039	2,234
	A1 (150 rpm)	39,07	1,34	0,035	2,035
	A5 (350 rpm)	81,94	2,71	0,034	1,948
	A10 (600 rpm)	87,25	3,26	0,038	2,177

8. táblázat: Mérési eredmények a különböző cellulóz-nitrát minták esetében, 1 Hz mérési frekvencia esetén

A tárolási vagy elasztikus modulus az anyag azon tulajdonságát jellemzi, hogy mennyire képes tárolni az energiát, az elasztikus tulajdonságokról ad információt. A veszteség modulus pedig a viszkózus sajátságokat jellemzi. A tan δ értéket a veszteség és tárolási modulusok hányadosaként kaphatjuk meg.



29. ábra: A különböző pórusméretű membránból készült minták tárolási modulusai

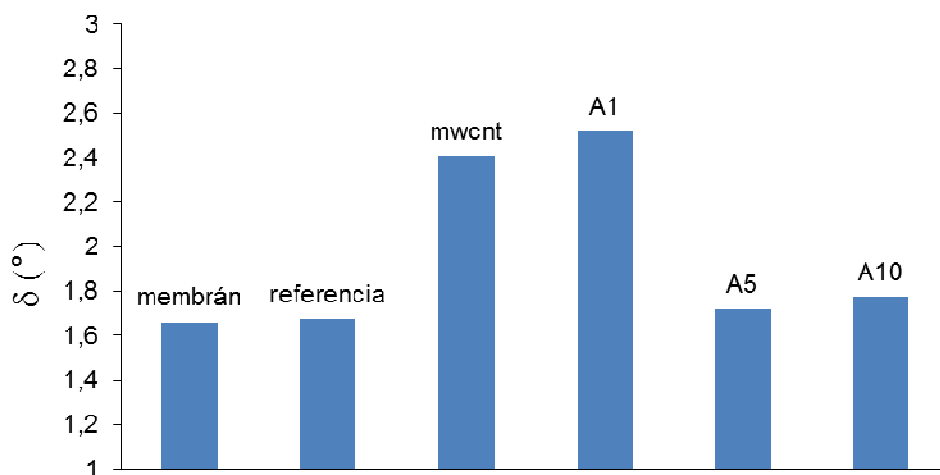


30. ábra: A különböző pórusméretű membránból készült minták veszteség modulusai

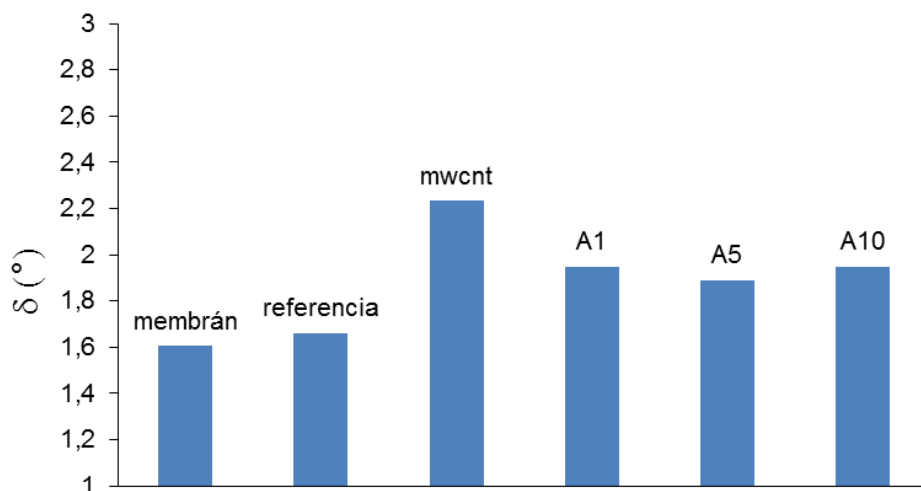
A 29. és 30. ábrán látható az egyes membránok mért tárolási és veszteségi modulusa. Ezek aránya különböző szén nanocsöves kezelések következtében a 0,8 és 0,65 µm-es

pórusú minták esetében számottevően nem változik, párhuzamosan futnak, minőségi változás a rugalmasság, viszkozitás terén nem jelentős, csak mennyiségi eltérést tapasztaltunk az egyes szűrések következtében. Ellenben az 1 μm -es pórusméretű mintánál, ahol a tárolási modulus növekedtével a veszteségi modulus csökken, növelve ezzel a membrán rugalmas jellegét, a mennyiségi változásokért valószínűleg az eltérő szűrési idők a felelősek.

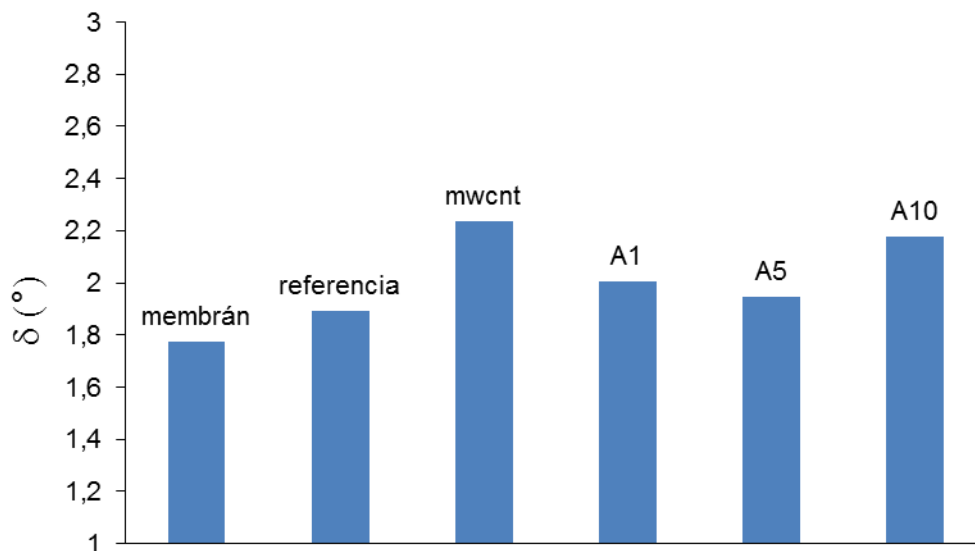
A 31-33. ábrákon a kapott $\tan\delta$ értékből számolt δ értékeket ábrázoltam. A δ fázisszög-eltolódás a viszkoelasztikus anyagokra 0 és 90 $^\circ$ közötti érték. Minél inkább rugalmas az anyag, az érték annál közelebb van a 0 $^\circ$ -hoz (a hatásra kapott válasz azonnali), ha pedig viszkózusabb akkor 90 $^\circ$ felé közelít (lassabb válasz).



31. ábra: A számolt fázisszög-eltolódás értékek az 1,0 μm -es pórusméretű membránok esetében



32. ábra: A számolt fázisszög-eltolódás értékek az 0,8 μm -es pórusméretű membránok esetében



33. ábra: A számolt fázisszög-eltolódás értékek az 0,65 μm -es pórusméretű membránok esetében

A legkisebb δ értéket az eredeti membránunk esetében kaptuk, ez a legrugalmasabb anyag. Látható, hogy az összes szén nanocsővel szűrt cellulóz-nitrát minta esetében a legkisebb δ értékeket akkor kaptuk, amikor a membránok pórusaiba a közepes energiával, A5 paraméterrel örölt nanocsöveket szűrtem, ekkor kaptam a legrugalmasabb anyagokat. Valószínűleg ekkor optimális hosszúságúak a szén nanocsövek és képesek jobban behatolni a membrán pórusaiba, javítva ezzel az elastikus tulajdonságait, hiszen a szén nanocsövek nagyon rugalmas anyagok.

Mind a három pórusméretű membránból előállított minták esetén ugyan azokat az eredményeket tapasztalhatjuk: a membránokhoz képest kevésbé rugalmas anyagot kaptam, amikor desztillált víz szűrésével előállítottam a referenciamintákat, ez azért lehet, mert maga a szűrési folyamat roncsolja a membránt. A nagyobb csőhosszal rendelkező szén nanocsövek (MWCNT, A1) szűrése esetén azt tapasztaltuk, hogy a δ értéke nőtt, az anyag kevésbé rugalmas. Ezt okozhatta az, hogy a nagyobb méretű nanocsövek szűrése esetén a szűrési idő hosszabb volt, több ideig roncsolódott a minta. Az A5 minta esetén kaptuk a legkisebb δ értéket, a membránok ekkor a legrugalmasabbak a szén nanocsöves minták közül. A10 minta esetében bár a szűrési idő rövidebb volt, a nagyon kisméretű nanocsövek nem voltak képesek javítani a rugalmas tulajdonságokat.

Összefoglalás

Összefoglalásként elmondható, hogy bolygó golyós malomban történő őrléssel sikerült előállítani különböző átlagos csőhosszal rendelkező többfalú szén nanocső mintákat, ezeket TEM felvételekkel jellemeztem.

Ezek után a különböző névleges pórusmérettel rendelkező cellulóz-nitrát membránok vizsgálatát végeztem el. A különböző pórusméretű membránok esetén a SEM felvételek alapján elmondható, hogy az eltérő pórusméret esetén a membránok szerkezete eltér, ez pedig különbséget okoz a mechanikai sajátságok esetén, amit DMA mérésel bizonyítottam.

Vizsgáltam azt is, hogy maga a szűrés folyamata hogyan hat a membránok mechanikai tulajdonságaira és azt tapasztaltam, hogy a szűrés egyértelműen roncsolja a membránt, és fontos a szűrés idő is: minél tovább tart a szűrés, a membrán annál inkább veszít rugalmasságából.

Ezután különböző átlagos csőhosszal rendelkező többfalú szén nanocsöveket szűrtem a membránokba, és DMA mérésel azt vizsgáltam, hogy ezek a nanocsövek hogyan változtatják meg a mechanikai sajátságokat. Azt tapasztaltam, hogy a közepes kumulatív energiával őrlött (A5) minták mutatják a legjobb tulajdonságokat, valószínű ekkor optimális a csövek hossza ahhoz, hogy behatoljanak a membrán pórusaiba, és a szűrés idő sem túl hosszú, nem roncsoljuk a membránokat.

Irodalomjegyzék

- [1]: Mustafa Soylak, Rukiye Sungur Cay, Journal of Hazardous Materials, Volume 146, Issues 1–2, 19 July 2007, Pages 142-147
- [2]: Róbert Rémiás, András Sági, Róbert Puskás, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Imre Kiricsi, Chemical Physics Letters, Volume 482, Issues 4–6, 12 November 2009, Pages 296-301.
- [3]: R.A. Vaia, H.D. Wagner: Framework for nanocomposites, Materials Today 7 (2004) 32-37
- [4]: H. Fischer: Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications, Mater. Sci. Eng. C 23 (2003) 763-772
- [5]: Anshu Sharma, Balram Tripathi, Y.K. Vijay: Dramatic Improvement in properties of magnetically aligned CNT/polymernanocomposites, Journal of Membrane Science, Volume 361, Issues 1–2, 30 September 2010, Pages 89–95
- [6]: S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides: A review on polymer-layered silicate nanocomposites, Progress in Polymer Science, Volume 33, Issue 12, December 2008, Pages 1119–1198
- [7]: E.T. Thostenson, Zhifeng Ren, Tsu-Wei Chou: Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, Comp. Sci. Technol. 61 (2001) 1899-1912
- [8]: Műanyag és gumi, a Gépípari Tudományos Egyesület, a Magyar Kémikusok Egyesülete és a magyar műanyag- és gumiipari vállalatok havi műszaki folyóirata, 2009.01., Igényes termékek nem nélkülözhetik a műszeres vizsgálatokat c. cikk
- [9]: Willi Schlesing, Maren Buhk, Michael Osterhold: Dynamic mechanical analysis in coatings industry, DuPont Performance Coatings GmbH & Co, Progress in Organic Coatings 49 (2004) 197–208
- [10]: W.K. Goertzen, M.R. Kessler: Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair, Composites: Part B 38 (2007) 1–9
- [11]: Mohammed H. Al-Saleh, Uttandaraman Sundararaj: Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites, Composites: Part A 42 (2011) 2126–2142

- [12]: Shiqiang Deng, Meng Ho, Lin Ye: Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data, *Polymer Testing* 26 (2007) 803–813
- [13]: D. Abraham, R. McIlhagger: Glass fibre epoxy composite cure monitoring using parallel plate dielectric analysis in comparison with thermal and mechanical testing techniques, *Composites Part A* 29A (1998) 811–819
- [14]: S. Iijima: Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, Vol. 354, 56-58, 1991
- [15]: S. Iijima, T. Ichihashi: Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, Vol. 363, 603-605, 1993
- [16]: W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman: Solid C-60, a new form of carbon, *Nature*, Vol. 347, 354-358, 1990
- [17]: T. W. Ebbesen: Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 24, 235-264, 1994
- [18]: Kónya Zoltán, Biró László Péter, Hernádi Klára, B. Nagy János, Kiricsi Imre: Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei, *A kémia legújabb eredményei*, 123-285
- [19]: C.D. Scott , S. Arepalli , P. Nikolaev , R.E. Smalley: Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process, *Applied Phys.*, Vol. 72, 573-580, 2001
- [20]: Á. Kukovecz, Z. Kónya, N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamási, A. Fonseca, I. Kiricsi, J.B. Nagy: Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol-gel silica.aluminas, *Phys Chem Chem Phys* 2 (2000), p. 3071.
- [21]: S. Eser, O. Altin: Characterization of carbon deposits from jet fuel on Inconel 600 and Inconel X surfaces, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39 , 642-645, 2000
- [22]: Peter Baláz: *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, SpringerLink
- [23]: Burgio, N., Iasonna, A., Magini, M., Martelli, S. and Padella, Mechanical alloying of the Fe–Zr system. Correlation between input energy and products, *F. Il nuovo cemento*, 1990, 13D(4), 459–476.
- [24]: Fonyó Zsolt – Fábry György *Vegyipari művelettani ismeretek Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 1998.*
- [25]: Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K., 1996. *An Introduction to Rheology*. Elsevier, Amsterdam.
- [26]: David S. Jones, Dynamic mechanical analysis of polymeric systems of pharmaceutical and biomedical significance, *International Journal of Pharmaceutics* 179 (1999) 167–178

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki Dr. Kukovecz Ákos Tanár Úrnak és Madarász Dánielnek, témavezetőimnek, amiért munkám során végig a segítségemre voltak és hasznos tanácsokkal láttak el.

Köszönöm a segítségét Kozma Gábornak, az őrléssel kapcsolatos tanácsaiért, valamint a folyamatos konzultációkért illetve Puskás Róbertnek a TEM felvételeket, Madarász Dánielnek pedig a SEM méréseket.

Emellett köszönöm az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék összes dolgozójának, amiért segítették munkámat.