



Debreceni Egyetem

Műszaki Kar

Környezet-és Vegyészmérnöki Tanszék

UV-fényre keményedő, öntisztuló, antiszeptikus polimer nanokompozit előállítása

Készítette: **Lakatos Csilla** környezetmérnök hallgató

I.évfolyam, Msc

Témavezető: Keczánné Dr. Üveges Andrea
adjunktus

Tanszékvezető: Dr. Bodnár Ildikó

Debrecen

2012.

Tartalomjegyzék

1. Köszönetnyilvánítás	3
2. Bevezetés és célkitűzés	4
3. Irodalmi áttekintés	5
3.1. A nanotechnológia.....	5
3.2. Polimerek és polimerizáció.....	6
3.2.1. A polimerek csoportosítása	6
3.2.2. A polimerizáció folyamatirányítása.....	7
3.2.3. A gyökös polimerizáció	8
3.3. Kompozitok – nanokompozitok	8
4. Kísérleti rész	10
4.1. Felhasznált anyagok	10
4.1.1. Monomerek	10
4.1.2. Nanorészecske	11
4.1.3. Iniciátorok	11
4.1.4. Katalizátorok	12
4.2. Kísérleti módszer	12
4.2.1. Előkísérletek.....	12
4.2.2. Titanát-polimer nanokompozitok előállítása.....	15
4.3. Alkalmazott készülékek.....	17
4.3.1. Hajlító vizsgálat.....	17
4.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia	19
5. Eredmények és értékelésük	21
5.1. Előkísérletek	21
5.2. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata	21
5.3. Törési felület vizsgálat.....	32
6. Összefoglalás	36
7. További célkitűzéseim.....	38
8. Mellékletek	39
Felhasznált irodalom	40

1. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Keczánné Dr. Üveges Andreának odaadó munkájáért, szakmai tanácsaiért, támogatásáért és önzetlen segítségéért.

Köszönetet szeretnék mondani Prof . Dr. Hegedűs Csabának, a Debreceni Egyetem Orvos - és Egészségtudományi Centrum Fogorvostudományi Kar dékánjának, amiért rendelkezésemre bocsátotta a mechanikai vizsgálatokhoz szükséges laboratóriumot, eszközöket és készülékeket.

Köszönettel tartozom Szalóki Melindának, amiért segítségemre volt a mechanikai vizsgálatok elvégzésében, és tapasztalatainak megosztásával nagyban segítette a munkámat.

Külön köszönettel tartozom Jermakov Tamásnak a szakmai tanácsokért és amiért biztosította számomra a kutatás elvégzéséhez szükséges vegyszereket.

És végül, de nem utolsó sorban köszönettel tartozom a Debreceni Egyetem Műszaki Kar, Környezet- és vegyészmérnöki Tanszékének, amiért rendelkezésemre bocsátotta az előkísérletek elvégzéséhez szükséges laboratóriumot és eszközöket.

2. Bevezetés és célkitűzés

Napjaink környezetpolitikai célja, hogy a termelő tevékenység károsító hatásait a lehető legkisebb szintre szorítsa le. Ennek egyik lehetséges eszköze, új környezetbarát technológiák kidolgozása, bevezetése. A polimerizációs technikák közül az UV-fény hatására lejátszódó polimerizáció ebből a szempontból kedvezőnek tekinthető, hiszen más polimerizációs eljárásokkal szemben kevesebb az anyag és energiaigénye, valamint nincs melléktermék képződés. Amennyiben ezt a polimerizációs eljárást ötvözzük a nanotechnológia által nyújtott lehetőségekkel további kedvező hatást érhetünk el azáltal, hogy sokkal előnyösebb fizikai tulajdonságú anyagokat tudunk előállítani. Az irodalomból ismert, hogy bizonyos nanorészecskék antibakteriális hatással rendelkeznek és antiszeptikus hatásukat különböző polimer anyagokba beágyazva nanokompozit formában is bizonyítottan kifejtik. Ilyen irányú kutatások elsősorban nanorészecskéket tartalmazó antibakteriális hatású kompozitok előállítására irányulnak. Fő célkitűzésem aszeptikus tulajdonságú UV-sugárra keményedő polimer nanokompozitok előállítása különböző nanorészecskék felhasználásával. A kutatás első szakaszában céloom a nanorészecskék és különböző monomerek összeférhetőségének vizsgálata, illetve a nanorészecskék minél tökéletesebb eloszlásának megvalósítása különböző monomerekben.

A második lépésben célként tűztem ki az UV-fény hatására lejátszódó polimerizáció kísérleti körülményeinek optimalizálását, valamint a polimerizáció eredményeként kapott polimer nanokompozitok fizikai tulajdonságainak és törési felületének vizsgálatát (mechanikai vizsgálat, pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM)).

3. Irodalmi áttekintés

Célkitűzéseim megvalósítása érdekében, kutatásom első lépésének a szakirodalmi áttekintést tartottam. Vizsgálataim elvégzése előtt ugyanis fontosnak éreztem, hogy megismerjem a kutatás során alkalmazandó nanotechnológiát, a felhasználandó anyagok fizikai, és kémiai tulajdonságait, a köztük kialakuló reakciók folyamatát és jellemzőit.

3.1. A nanotechnológia

A *nanosz* görög eredetű szó, jelentése törpe. A Nemzetközi Mértékegység Rendszerben (SI) a „nano” előtag azt jelenti, hogy az utána következő mértékegység, az alapegység egymilliárdod része. Így egy nanométer, 10^{-9} méter. Nanotechnológia alatt értünk bármely technológiát, amelyet nanoskálán hajtanak végre, és amelynek alkalmazásai vannak a valós világban. „Magába foglalja olyan fizikai, kémiai és biológiai rendszerek előállítását és alkalmazását, amelyek nagysága egy atom vagy molekula méretével vethető össze, valamint a kapott nanostruktúrák beépítését nagyobb rendszerekbe.” [1] Napjaink egyik leggyorsabban fejlődő tudományága a nanotechnológia. Robbanásszerű fejlődése közben számtalan, a gyakorlati életben is nagy jelentőséggel bíró tudományos eredményt produkált. Az eddig elért eredményeknek jelentős szerepe van a nanogyógyászat [2], a nanoelektronika [3], a nanokompozitok [4] [5] és sok más egyéb területen is. „A nanorendszerek definíciója az Egyesült Államok Nemzeti Nanotechnológiai Szervezetének meghatározása szerint a következő: „Az építőelemek legalább egy komponensének mérete 1 és 100 nanométer között kell lennie, olyan struktúrát és rendszert kell alkotnia, melynek új tulajdonságait és funkcióit a kis méretnek köszönheti.” [6]

Nanoméretű, illetve nanoszerkezetű anyagokat ma egyre nagyobb arányban alkalmaznak műanyagok erősítésére [7], fizikai- és mechanikai tulajdonságainak javítására.

3.2. Polimerek és polimerizáció

A polimer szó a görög poli, azaz sok, és a meros, azaz rész szavak összevonásából ered és arra utal, hogy a polimerek nagyszámú, egy- vagy többfajta, azonos típusú atomcsoportból épülnek fel. [8]. „Polimernek nevezzük az ismétlődő egységekből, monomerekből felépülő nagyméretű molekulákat, melyekben az egységeket kémiai kötések kapcsolják össze.” [9] A polimerizáció olyan kémiai reakció, amelyben valamely telítetlen (kettős kötésű), kismolekulájú (monomer) vegyület azonos molekulái, melléktermék keletkezése nélkül óriásmolekulává egyesülnek. A képződő óriásmolekulájú anyagot polimernek nevezzük. Polimerizációval keletkezik például a polietilén az etilénből, vagy a polivinil-klorid (PVC) a vinil-kloridból. Polimerizációval elsősorban műanyagot, műszalat, műkaucsukot állítanak elő. [10]

3.2.1. A polimerek csoportosítása

A legegyszerűbb polimer szerkezetek a lineáris makromolekulák. Ezek egyetlen hosszú láncnak tekinthetők, maga a lánc nem tartalmaz elágazást. A többi, bonyolultabb polimer szerkezet gyakorlatilag ilyen lineáris molekulákra tagolható. Így megkülönböztetünk többek között fésűs, ojtásos, csillag, hiperelágazásos vagy térhálós polimereket is. A térhálós polimerekben a láncok egymással összekapcsolódnak, a polimer molekulán belül nem csak ágszerekezet van, hanem a polimert felépítő molekulák zárt részeket, úgynevezett „gyűrűket” is alkotnak. [11]

Polimerek lehetnek természetesek (cellulóz, fehérje stb.), természetes alapú mesterséges anyagok (például viszkóz), vagy a természetben nem előforduló, mesterségesen létrehozott vegyületekből szintetizált polimerek (például a bakelit).

Primer szerkezetük szerint lehet:

- Homopolimer, azonos monomerekből áll a főlánc (polietilén, polipropilén, polivinil-klorid, polisztirol).
- Kopolimer, keverék (akrilnitril-butadién-sztirol, poliblend).

Feldolgozás szerint lehetnek:

- Hőre lágyuló (termoplaszt) (pl.: polietilén, poliamid), és
- Hőre keményedő (duroplaszt) polimerek (pl.: bakelit).

Az őket felépítő atomok szerint megkülönböztetünk:

- Szerves (pl.: műselyem, celofán),
- Szervetlen (pl.: szilikon) és
- Elemorganikus polimereket (pl.: szilícium alapú műanyagok). [9]

További csoportosítási lehetőség az előállítás folyamata szerinti osztályzás. Így megkülönböztetünk láncpolimerizációval, illetve lépcsős polimerizációval történő előállítást. A láncpolimerizáció során a monomerből melléktermék keletkezése nélkül, láncreakcióban képződik a reakciótermék. A láncvivő kémiai jellege alapján további csoportokat különböztetünk meg a láncpolimerizáción belül. Így a láncpolimerizáció lehet szabadgyökös polimerizáció, vagy lehet ionos, ezen belül pedig anionos vagy kationos.

A csoportosításra további lehetőséget kínálnak a polimerek előállítási körülményei. Így beszélhetünk többek között tömb (oldószermentes), oldószeres, emulziós és szuszpenziós eljárással előállított polimerekről. [11]

3.2.2. A polimerizáció folyamatirányítása

A polimerizáció folyamatirányítása elsősorban a kinetika paramétereinek ismeretén, kölcsönhatásaik felderítésén – technológiai kontrollján, kézbentartásán alapszik. Mivel a láncindítás, láncnövekedés és lánczárás hőmérsékletfüggése – aktiválási energiája – eltérő, így a polimerizációs hőmérséklet megválasztása és megfelelő határok között tartása az egyik legfontosabb technológiai paraméter. Másfelől az iniciátor koncentrációja és a lánczáró, illetve a láncátvivő adalékok koncentrációja szabályozható. A polimerizáció hőmérséklete befolyásolja a polimer móltömegét, annak eloszlási függvényét, az elágazottságot, az esetleges ko-monomer beépülését és még sok más fontos tényezőt. A kivitelezés közegét tekintve a megvalósítás történhet magában a

monomerben, oldószer illetve hígítószer nélkül, ezt tömbpolimerizációnak hívjuk. [12] Ezen eljárás nagy előnye tehát, hogy a polimerizáció oldószer hozzáadása nélkül zajlik, ezért a környezetkímélő technológiák közé sorolható. Környezetünk szempontjából ez nagyon kedvező, hiszen a szabadgyökös tömbpolimerizáció révén létrehozott polimerek előállításánál nem kell egyetlen technológiai lépésben sem szerves oldószert felhasználni, azaz nem kell számolni az illékony szerves vegyületek (VOC) elválasztásával, tisztításával, tárolásával valamint környezetbe való esetleges kikerülésével, így a környezet terhelésével sem.

3.2.3. A gyökös polimerizáció

A gyökös polimerizációban résztvevő komponensek kellő reaktivitással rendelkező gyökök. A gyökös polimerizáció első lépése az iniciálás. Az iniciálás során olyan gyökök keletkeznek, melyek a polimerizációs rendszerben található monomer molekulákkal reagálni képesek. Az iniciálás iniciátorok segítségével történik. Az iniciálás többféle úton történhet: melegítés hatására, redoxirendszerek segítségével, nagyenergiájú sugárzással és fotokémiai úton is. Ez utóbbi esetben vagy magából a monomerből képződik aktív gyök fény hatására, vagy egy, a polimerizációs elegyhez adott adalékanyagból, vagyis az iniciátorból. [11] [13]

3.3. Kompozitok – nanokompozitok

„Kompozit anyagoknak az olyan szerkezeti és funkcionális anyagokat nevezzük, amelyeket két vagy több, összetételre és/vagy szerkezetre nézve különböző anyag társításával állítanak elő oly módon, hogy közöttük létrejön egy határozott, jól észlelhető határfelület.” Megfigyelhető, hogy a kompozitban elosztatott nagyobb szilárdsággal vagy jobb mechanikai tulajdonsággal rendelkező részecskékből vagy szálfázisból, az erősítő hatás érvényesülése érdekében a végső kompozit minimum 10-30 m/m%-nak megfelelő mennyiséget kell tartalmaznia. [14]

„Nanokompozitoknak az olyan kompozitokat nevezzük, amelyekben legalább az egyik komponens (mátrix, diszperz fázis), legalább egy dimenzióban nanoméretű. A nanodimenzió legtöbbször a diszperz fázis és/vagy határfelület esetében található meg, de előfordul, hogy egy bevonó vagy befoglaló mátrix anyagnak is vannak nanodimenziói.” A kompozitokkal ellentétben a nanokompozitok esetében az erősítő vagy kedvezőbb tulajdonságot kölcsönző anyagból elegendő 1-2 m/m%-ot jelentő mennyiséget alkalmazni. Ez abból adódik, hogy a nanorészecskék kis méretük miatt, nagy fajlagos felülettel illetve határfelülettel rendelkeznek. Ebből logikusan következik az a megállapítás is, hogy a hagyományos kompozitokhoz képest sokkal jelentősebb szereppel bír a homogén eloszlás, mely nehézségeket jelent. [14] Napjainkban a nanokompozitokban különféle nano-töltőanyagokat használnak, melyek közül a legelterjedtebbek a különböző fém-dioxidok (TiO_2 , Al_2O_3), a fullerének, vagy a rétegszilikátoknak nevezett lemezes szerkezetű agyagásványok. Ezeknek az új generációs nanokompozit rendszereknek a felhasználhatósága egyre nagyobb teret hódít a gyakorlati élet számos területén. [6] A műanyag nanokompozitok mindennapjainkban rendkívül jelentős szerepet képviselnek. Anyagcsaládonként számos típust különböztethetünk meg, és tulajdonságaik is rendkívül széles határok között változnak. Az egyes csoportok folyamatos kutatásának célja az anyagok tulajdonságainak javításán túl az, hogy az egyre növekvő igényeket kielégítse, mindvégig szem előtt tartva a környezetvédelmi szempontokat és a költséghatékonyság kérdését is. [15]

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Kutatásom során több monomer, iniciátor és katalizátor is a rendelkezésemre állt. A megfelelő anyagösszetétel elérése érdekében, ezeket az anyagokat különböző mennyiségben és variációkban igyekeztem egymással reakcióba hozni. Kísérleteimhez 1-, 2- és 4-funkciós vinil és akrilát-monomereket használtam.

4.1.1. Monomerek

Kísérleteim során négyféle monomert használtam. Vizsgáltam, hogy a monomer összetétel változtatása, hogyan befolyásolja a képződő polimer tulajdonságait. A felhasznált monomerek és főbb jellemzőik:

- Trietilénglikol-divinil-észter (DVE-3): Két funkciós csoporttal rendelkező vegyület. Felhasználásig hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.
- 4-hidroxibutil-vinil-éter (HBVE): Két funkciós csoporttal rendelkező vegyület. Ez az anyag nagyon magas kötési sebességgel rendelkezik, akár levegő jelenlétében is. A HBVE egy monomer, és az UV-fénnyel történő szintézis egyik építő köve. [16] Felhasználásig hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.
- Ebecryl 4858 (Eb 4858): Alacsony viszkozitású alifás poliuretán diakrilát. A belőle húzott vékony filmréteg ultravilola sugárzás hatására megköt, a keletkezett anyag kedvező fizikai és mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik. Az Eb 4858 filmrétegek, melyeket ultraviola sugárzással, illetve elektronmágneses sugárzással iniciált polimerizációval állítanak elő magas szilárdsággal, áttetszőséggel és jó ütésellenállósággal rendelkeznek. [17] Felhasználásig hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.
- Ebecryl 80 (Eb 80): Amin módosított poliészter tetraakrilát, mely alacsony viszkozitással és rendkívül gyors reakcióval (UV- fény hatására) jellemezhető. Az UV-fénnyel vagy elektromágneses sugárzással polimerizált Ebecryl 80

filmrétegek, magas fényű, jó oldószerellenálló és kötés után szagtalan felületet alkotnak. Ez az anyag különösen alkalmas UV- fény hatására gyorsan kötő felső lakkrétegnek, köszönhetően az alacsony viszkozitásának. [18] Felhasználásig hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.

Munkám során a saját receptúrával összeállított polimerizációs reakcióelegyek mellett vizsgáltam egy készen kapott nanorészecske-monomer keverék polimerizációját is. A kész nanorészecske-monomer előállításról, összetételéről nincsenek információim. Ennek a keveréknek a fantázianeve: UV-curing titanát. Felhasználásig hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.

4.1.2. Nanorészecske

- Titanát nanorészecske, mely etoxi-akrilát monomerbe van eloszlatva. A munkám során alkalmazott nanorészecskék továbbfejlesztett hidrotermális átkristályosítással előállított titanát ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) nanocsövek, nanoszálak, melyeket a Szegedi Egyetemen állították elő. Felhasználásig hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.

"Egydimenziós titanát nanoszerkezeteket először 1998-ban állítottak elő hidrotermális úton, azóta a terület folyamatosan az érdeklődés fókuszában van. A vizsgált anyagok nemcsak tudományos szempontból érdekesek, hanem a gyakorlati alkalmazás szempontjából is" - nyilatkozta dr. Kukovecz Ákos, a szegedi nanokutatók egyik vezetője. A titanát nanorészecskék lehetőséget teremtenek olyan felületvédő és bevonóanyagok gyártására, melyek segítségével a felület képes kémiai, biológiai és fizikai öntisztulásra is. [19] Jelenleg is folynak kutatások a titanát nanorészecskék térhálós monomerbe való beágyazásáról, s kutatásom során nekem is célom ezt minél nagyobb mértékben megvalósítani.

4.1.3. Iniciátorok

Kísérleteim kivitelezése során kétféle iniciátort alkalmaztam:

- IRG 4265,
- Kámforkinon. Felhasználásig hűtőben, 4 °C alatt tároltuk.

4.1.4. Katalizátorok

A kísérleti fázisban, fotopolimerizációs folyamat minél eredményesebb és gyorsabb lejátszódása érdekében a monomerek és az iniciátor mellett meghatározott tömegszázalékú katalizátort is használtam. Ezen vegyület neve: 2-dimetilamino etil metakrilát.

4.2. Kísérleti módszer

A polimer nanokompozitok előállítása új kihívásokat jelent. A hagyományos kompozitok estében használt ex-situ eljárás a nanokompozitok esetében nem használható. Az ex-situ eljárás keretében ugyanis külön-külön állítják elő a diszperz és a mátrix anyagot, majd ezeket egy második lépés keretében egyesítik. A diszperz fázis méretének csökkenésével a folyamat kivitelezhetősége jelentősen csökken. A kis méretű nanorészecskék bekeverésének és homogén eloszlásának lehetősége a részecskék megnövekedett aggregálódási hajlama miatt ugrásszerűen megnő. Amennyiben a kompozitban aggregátumok maradnak a nanorészecskék nem tudják megfelelően kifejteni erősítő hatásukat, sőt gyakran kedvezőtlen irányban hatnak a létrehozott anyag mechanikai tulajdonságaira nézve. Ennek kettős oka van: az egyik, hogy kevesebb nanorészecske tud részt venni az erősítő folyamatban, a másik pedig, hogy a nanorészecskékből álló nagy aggregátumok hibahelyként jelentkeznek, s sokszor repedések kiindulópontjává válnak. Ezen hibák elkerülése végett dolgozták ki az in-situ eljárásokat, melyek rendszerint nagyon bonyolult folyamatok. Az in-situ eljárás során egyetlen lépésben történik a diszperz fázis létrehozása és a kompozit előállítása. A nanokompozitok előállítására három módszer terjedt el széles körben: az in-situ polimerizáció, az oldószeres módszer és az ömledékes eljárás.

4.2.1. Előkísérletek

A megfelelő monomerek kiválasztása és összeférhetőségének megvizsgálása céljából előkísérleteket végeztem. A kísérletek során kimértem a szükséges mennyiségű

monomereket, a monomerben elosztatott nanorészecskéket és az iniciátort, majd alaposan elkevertem őket. A mintaelőkészítés során ügyeltem arra, hogy ne érje fény a már iniciátort is tartalmazó keveréket. Az így elkészített monomer és iniciátor keverékekből műanyag fóliára vékony filmeket húztam és a polimerizációs reakció végbemeneteléhez egyszerűen csak napfényes helyre helyeztem a mintákat, kihasználva a napsugárzásban is jelen lévő UV-sugarakat a folyamat lejátszódása érdekében. Ezen kísérletekhez megfelelő volt az IRG 4265 elnevezésű iniciátor. Az előkísérletek során igen nagyszámú kísérletet végeztem el, először azt vizsgálva, hogy milyen monomereket és azokból mennyit használjak a reakciókhoz. A kapott polimer filmeket megvizsgálva arra a következtetésre jutottam, hogy a további kísérletekhez 4 g Eb4858, 4 g Eb80 és 1,8 g DVE-3 monomer összetételű polimereket vizsgáltam. Az előkísérletek folytatásakor arra voltam kíváncsi, hogy miként befolyásolható a polimerizáció, illetve a polimer film tulajdonságai az iniciátor mennyiségével és azt, hogy hatással van-e a nanorészecske a polimerizáció folyamatára. A 1. táblázatban foglaltam össze azoknak a kísérleteknek az anyagösszetételét és a kísérletek eredményét, melyek során a titanát nanorészecskék és az iniciátor mennyiségét változtattam.

1. táblázat: A titanát nanorészecskék és az iniciátor mennyiségének hatása az előkísérletek során

V/I előkísérlet					
Anyagok	Eb4858	Eb80	DVE-3	UV curing titanát	iniciátor
Mennyiségek (g)	4	4	1,8	0,1	0,2
Tapasztalat	Kemény, áttetsző, nem ragacsos, fényes felületű anyag.				
V/II előkísérlet					
Anyagok	Eb4858	Eb80	DVE-3	UV curing titanát	iniciátor
Mennyiségek (g)	4	4	1,8	0,3	0,2
Tapasztalat	Kemény, buborékos, kellemetlen szagú, ragacsos anyag.				

VI/I előkísérlet					
Anyagok	Eb4858	Eb80	DVE-3	titanát nanorészecske	iniciátor
Mennyiségek (g)	4	4	1,8	0,1	0,2
Tapasztalat	Kemény, áttetsző, nem ragacsos, fényes felületű anyag.				

VI/II előkísérlet					
Anyagok	Eb4858	Eb80	DVE-3	titanát nanorészecske	iniciátor
Mennyiségek (g)	4	4	1,8	0,3	0,2
Tapasztalat	Kemény, buborékos, kellemetlen szagú, ragacsos anyag.				

VII/I előkísérlet					
Anyagok	Eb4858	Eb80	DVE-3	UV curing titanát	iniciátor
Mennyiségek (g)	4	4	1,8	0,1	0,4
Tapasztalat	Kemény, áttetsző, nem ragacsos, fényes felületű anyag.				
VII/II előkísérlet					
Anyagok	Eb4858	Eb80	DVE-3	UV curing titanát	iniciátor
Mennyiségek (g)	4	4	1,8	0,3	0,4
Tapasztalat	Kemény, buborékos, kellemetlen szagú, ragacsos anyag.				

VIII/I előkísérlet					
Anyagok	Eb4858	Eb80	DVE-3	titanát nanorészecske	iniciátor
Mennyiségek (g)	4	4	1,8	0,1	0,4
Tapasztalat	Kemény, áttetsző, nem ragacsos, fényes felületű anyag.				
VIII/II előkísérlet					
Anyagok	Eb4858	Eb80	DVE-3	titanát nanorészecske	iniciátor
Mennyiségek (g)	4	4	1,8	0,3	0,4
Tapasztalat	Kemény, buborékos, kellemetlen szagú, ragacsos anyag.				

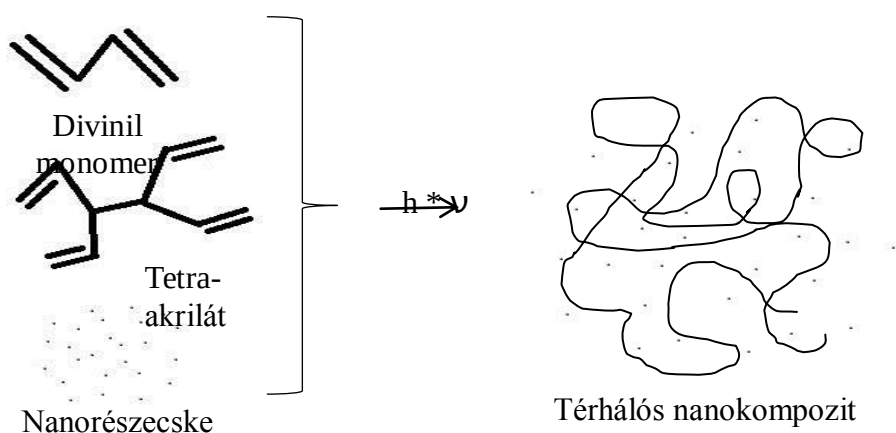
4.2.2. Titanát-polimer nanokompozitok előállítása

Vizsgálataim során három kitüntetett anyagösszetétellel dolgoztam, melyek összetételét a 2. táblázat tartalmazza. „A” jelöléssel láttam el a viszonyítási alapként szintetizált térhálós polimert. Ez az összetétel 40 m/m%-ot tartalmaz a alacsony viszkozitású alifás poliuretán diakrilát monomerből, illetve 40 m/m%-ot az amin módosított poliészter tetraakrilát monomerből, s ezek mellett tartalmaz még 18 m/m%-ot a divinil típusú monomerből. A polimerizációt Dentacolor XS Kulzer típusú fogászati lámpában hajtottam végre, amely által kibocsátott fény hullámhossza 435 nm. Mivel az előkísérletek során alkalmazott iniciátor ettől eltérő hullámhosszon fejtette ki eredményesen a hatását egy olyan iniciátort kellett választanom, amely 435 nm hullámhosszú sugárzás hatására bomlik és iniciálja a polimerizációs folyamatot. Ez az iniciátor a kámforkinon lett. Kísérleteket végeztem a kámforkinon mennyiségének megállapítására vonatkozóan, s több alkalmommal is azt tapasztaltam, hogy nem történik jelentős mértékű változás annak függvényében, hogy 1 m/m% vagy 2 m/m% kámforkinont keverek az elegyemhez. A „B” jelzéssel ellátott nanokompozit egy általam elkészített anyag, mely összetételét tekintve hasonló az előbbihez, csupán abban különbözik attól, hogy egy új összetevőt is tartalmaz, mely nem más, mint az etoxi-akrilát monomerbe ágyazott titanát nanorészecske. Ezen összetevőtől azt várjuk, hogy a „B” jelölésű kompozitunk a viszonyítási alapként szolgáló „A” jelölésű kompozithoz képest a nanorészecske egyenletes eloszlásának sikeres megvalósítása révén kedvezőbb mechanikai tulajdonságokkal rendelkezzen, illetve a nanokompozitunk egy öntisztuló, antiszeptikus tulajdonsággal rendelkező anyaggá váljon. A „C” jelölésű anyag az előzőektől abban különbözik, hogy az általam összeállított monomereken túl tartalmaz még egy számomra ismeretlen monomerbe ágyazott titanát nanorészecskét is.

2. táblázat: Kiindulási anyagok összetételei

Összetétel	„A”	„B”	„C”
Eb4858 (g)	4	4	4
Eb80 (g)	4	4	4
DVE-3 (g)	1,8	1,8	1,8
Kámforkinon (g)	0,1	0,1	0,1
Monomerbe kevert Titanát-nanorészecske (g)	0	0,3	0
UV-curing titanát (g)	0	0	0,3

A monomerek keverékéhez etoxi-akrilát monomerben diszpergált titanát nanorészecskét, iniciátort és egyes esetekben katalizátort kevertem, majd UV-sugárzással kezeltem, melynek eredményeként egy térhálós szerkezetű nanokompozitot kaptam. A kompozitok készítése közben kiemelt fontossággal bírt, hogy az elegyeket intenzív keverésnek vessen alá a minél tökéletesebb keveredés érdekében. Miután a mechanikai vizsgálatok alkalmával azt tapasztaltam, hogy ez a rendkívül alapos keverés sem elegendő a nanorészecskék megfelelő minőségű elegyedéséhez, illetve hogy a próbatest készítése folyamán számos buborék keletkezik, ami negatívan befolyásolja az eredményeimet, egy új eljárást kezdtem el alkalmazni, a szonikálást. A polimer nanokompozit előállításának folyamatát az 1.ábrán szemléltettem.

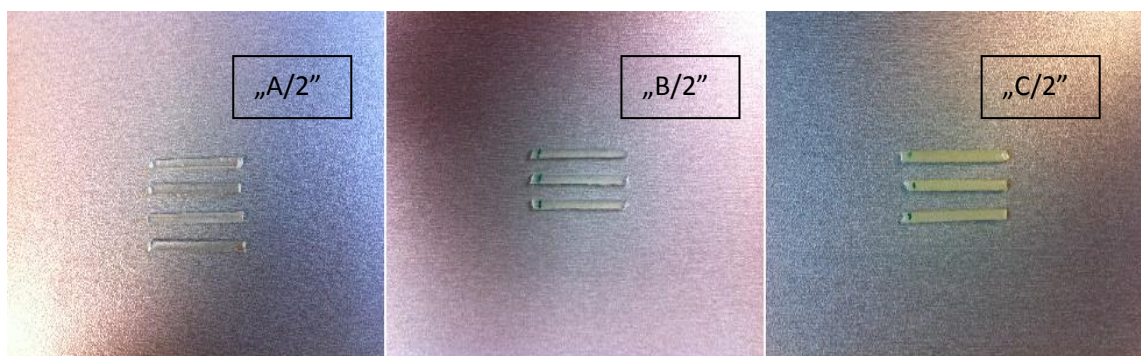


1. ábra: Polimer nanokompozit szintézise

4.3. Alkalmazott készülékek

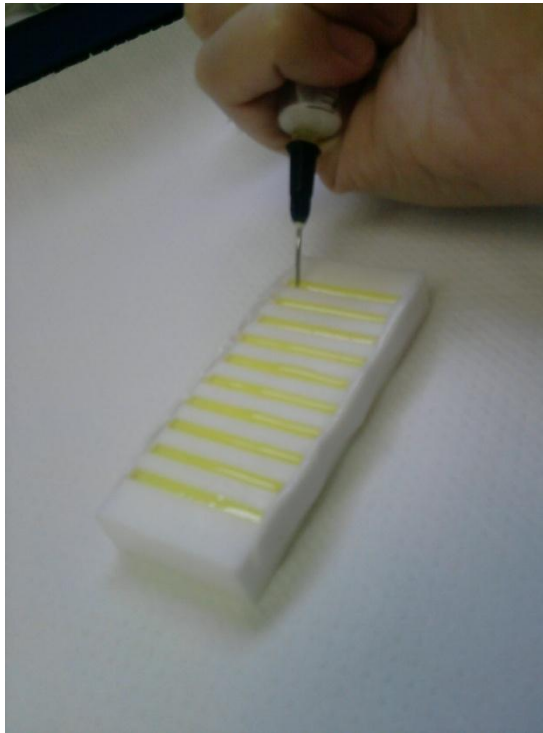
4.3.1. Hajlító vizsgálat

Ha egy anyag tulajdonságait meg szeretnénk ismerni, akkor a mindennapi életünk során is gyakran alkalmazzuk azt a módszert, hogy elkezdjük hajlítgatni. Egyes esetekben azt tapasztaljuk, hogy az anyagot alig tudjuk deformálni, annyira merev, más anyagok ezzel szemben rendkívül lágyak, és könnyen hajlíthatóak. Tapasztalhattuk már azt is, hogy vannak anyagok, amelyek üvegszerűen ridegek, és nagyon könnyen eltörnek, míg mások jelentős alakváltozás hatására is csak legfeljebb megrepednek vagy nem tapasztalunk rajtuk változást. [20] A polimerek mechanikai tulajdonságainak meghatározása többek között hajlító, húzó és nyomó vizsgálatokkal történik. A vizsgálatokat az EN ISO 178 szabvány alapján [21], számítógép által vezérelt 5540 Instron típusú szakítógéppel végeztem, a következő paraméterekkel: alátámasztási távolság: $L = 18 \text{ mm}$, próbatest szélesség: $b = 20 \text{ mm}$, határlehajlás: $s = 3 \text{ mm}$. A vizsgálathoz szükséges, szabványban pontosan meghatározott próbatesteket speciálisan erre a célra készített 10 csatornából álló, teflon formában állítottam elő. Minden egyes próbatest téglalap alapú hasáb, melyek méreteiket tekintve $20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ nagyságúak (2.ábra).



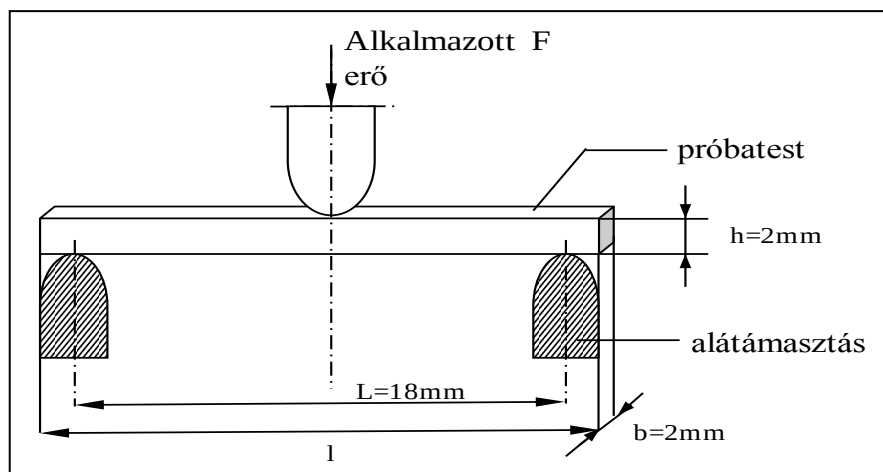
2. ábra: Különböző összetételű kompozitokból előállított próbatestek fotói („A/2” , „B/2” és „C/2” kompozit)

A vizsgálni kívánt kompozitokat egy speciális tűvel ellátott fecskendő segítségével töltöttem a formába (3. ábra), majd meghatározott ideig a Dentacolor XS Kulzer típusú fogászati lámpa által kibocsátott, 435 nm hullámhosszúságú fénnel polimerizáltam.



3. ábra: A próbatest készítése

A vizsgálatokat hárompontos hajlítási módszerrel végeztem. A próbatesteket két végüknél alátámasztva, a közepét meghatározott mérési körülmények mellett, nyomó igénybevétellel terheltük, s eközben regisztráltuk a lehajlás függvényében fellépő erőt. A hárompontos hajlítókészülék sematikus rajzát a 4. ábra szemlélteti.

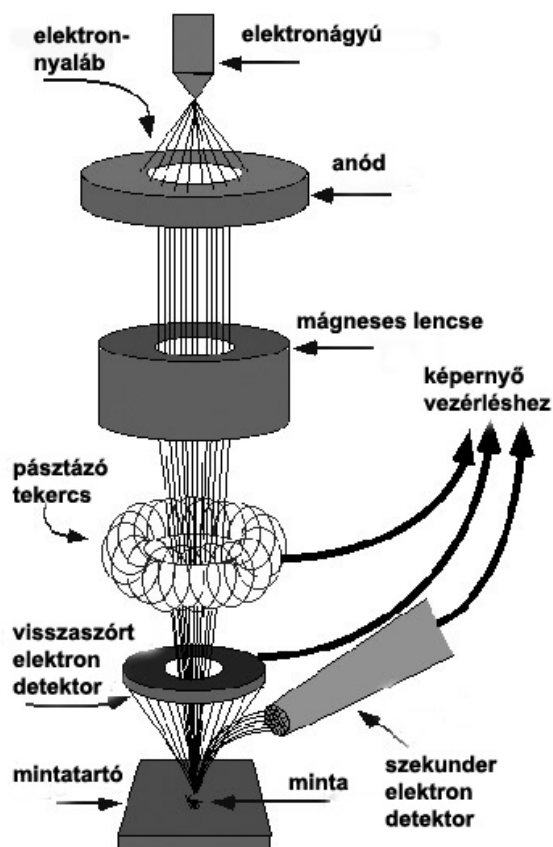


4. ábra: A hárompontos hajlítókészülék sematikus ábrája [6]

4.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia

A hagyományos optikai mikroszkóp felbontóképessége a diffrakciós korlát miatt optimális esetben sem lehet pontosabb 200 – 300 nm-nél. A 20. század elején a tudomány fejlődése azonban ennél nagyobb felbontást igényelt, és ekkorra már a technikai feltételek is adottak voltak az elektronmikroszkópok kifejlesztéséhez. A fejlesztések két irányban indultak el. Ennek eredményeként 1933-ban működni kezdett az első transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM), amely az optikai mikroszkóphoz hasonló, párhuzamos képképzés elvét használja. A másik irány a pásztázó technika elvét alkalmazza, amely a soros, pontról-pontra létrehozott képképzést használja. Az első pásztázó elektronmikroszkópot (scanning electron microscope = SEM) Max Knoll hozta létre 1935-ben. Napjainkban a SEM már a rendkívül elterjedt műszerek közé tartozik. Elterjedését és népszerűségét lehetővé teszi, hogy a minta előkészítés nem igényel sok időt és energiát. Ma már a legjobb mikroszkópokkal a felületi szerkezeti információkon kívül topografikus és összetételbeli adatokat is nyerhetünk.

A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése és főbb részei: elektronforrás, objektív lencse, pásztázó tekercsek, detektor(ok), mintatartó. A pásztázó elektronmikroszkóp felépítését a következő ábra szemlélteti. [22]



5. ábra: Az elektronmikroszkóp felépítése [22]

A kutatásom során végzett elektronmikroszkópos vizsgálatra azért volt szükség, hogy a próbatestek törési felületét tanulmányozhassam. Ezzel a vizsgálati módszerrel szerettem volna bemutatni, hogy az egyes polimerekbe kevert titanát nanorészecskék hogyan oszlanak el a próbatestekben illetve, hogy a makroszkópos anyaghoz képest milyen kis részecskék is ezek, a nagy jelentőséggel bíró nanorészecskék.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. Előkísérletek

Ahogy már korábban említettem, a tényleges kutatást és műszeres vizsgálatokat számos előkísérlet előzte meg. Ezekre az előkísérletekre azért volt szükség, hogy meg tudjam állapítani, hogy melyik anyagösszetétel az, amellyel érdemes műszeres vizsgálatokat is végezni, s melyek azok, amelyekről már komolyabb vizsgálatok elvégzése nélkül is megállapítható, hogy a várt anyagtól nagy mértékben eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. Az előkísérletek alkalmával készített kompozitok kémiai összetételét, és a róluk szóló tapasztalatokat az 1. számú melléklet tartalmazza.

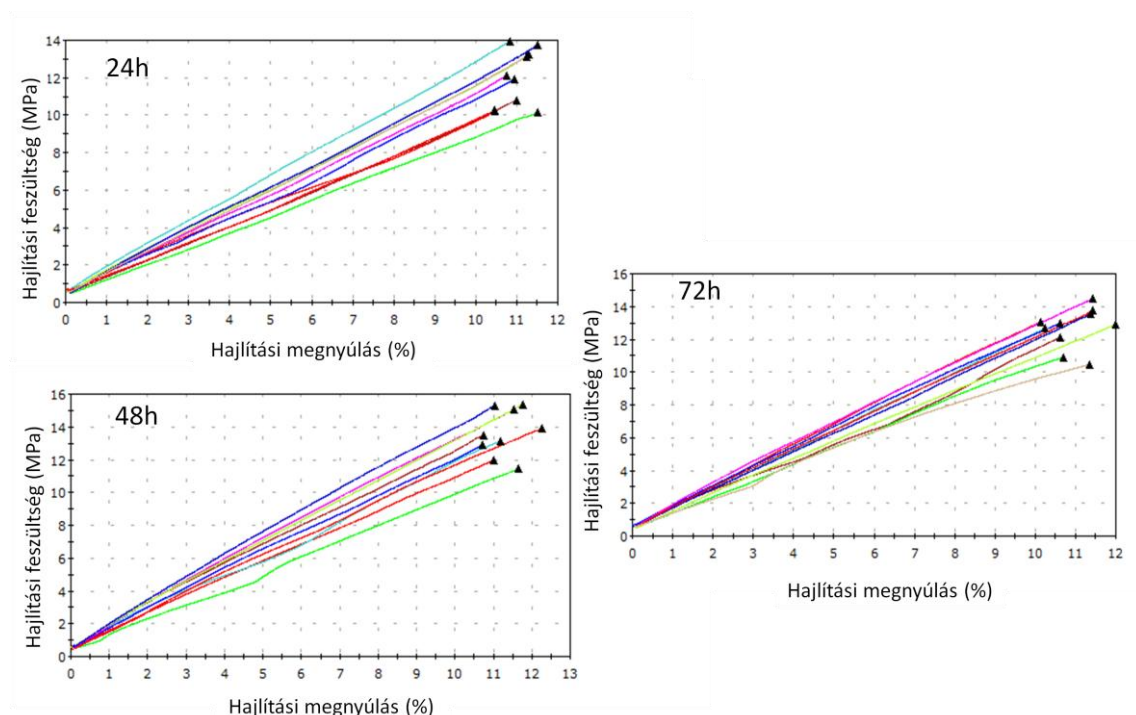
5.2. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

Azokat a polimereket, amelyek az előkísérletek során kedvező tulajdonságokkal rendelkeztek, műszeres mechanikai vizsgálatoknak vettem alá. A vizsgálatokhoz minden mintából 10 próbatestet készítettem. Ezen vizsgálatok eredményei által új információkhoz jutottam az anyagra jellemző szilárdságot, ridegséget, merevséget illetően. Hétről-hétre végeztem az anyagok mechanikai vizsgálatát, és mindig a megelőző vizsgálatok tapasztalatai alapján változtattam a vizsgálandó polimer összetételét. Kísérleteim során változtattam a monomerek m/m%-os arányát, az iniciátor és a katalizátor mennyiségét.

Az első mechanikai vizsgálatokat három különböző összetételű anyaggal végeztem el, mely anyagokat „A”, „B” és „C” jelöléssel láttam el. A jelölés magyarázatát illetve az anyagösszetételt a 4.2.2. fejezet 1. táblázatában ismertettem. Azért ezeket a monomereket választottuk ki, mert távlati célként gondoltunk arra, hogy ipari padlóként lehetne alkalmazni őket. A jelenleg gyártott ipari padlók alapanyagai is többnyire ezek a monomerek (költséghatékonyságuk és mechanikai tulajdonságaik miatt).

Ezen összetételeknél a mechanikai vizsgálatokat elvégeztem a próbatest elkészítését követő 24h, 48h és 72h elteltével is, illetve a besugárzás időtartalmát tekintve 90s és 180s polimerizációs idő alkalmazása mellett is. Így ebből a három kiindulási anyagból összesen 12 mechanikai vizsgálatot végeztem el. Bevett gyakorlat, hogy a

próbatestkészítés után 24 óra elteltével kell a mechanikai vizsgálatot elvégezni, annak érdekében, hogy a polimerizáció teljesebbé váljon és ténylegesen egy „készterméket” vizsgáljunk. Esetünkben azért végeztünk mechanikai vizsgálatot a próbatestkészítést követő 48 és 72h után is, mert a titanát nanorészecskék irodalmát ismerve azt feltételeztük, hogy az katalizáló hatása révén a polimerizáció teljes végbemenetelét segíti elő.



6. ábra: A "B" kiindulási anyag mechanikai vizsgálatának eredményei az idő változásával

Megfigyelhetjük, hogy a próbatest elkészültét követő 24h, 48h, és 72h elteltével hogyan változtak a „B” kiindulási anyag mechanikai tulajdonságai. A görbék alapján egyértelműen megállapítható, hogy az anyagok mechanikai tulajdonságai kedvezőbbek lettek a próbatestek elkészültétől számított 48h elteltével, viszont az újabb 24h várakozás nem hozott további szerkezetbeli javulást. Ezt a megállapítást hivatott alátámasztani a 2. számú táblázat is, melyben ezen mérések Young’s modulus átlag értékeit foglaltam össze.

2. táblázat: A "B" jelölésű nanokompozitra vonatkozó Young's modulus értékek átlagai a próbatest elkészülte után eltelt idő függvényében

A „B” jelölésű nanokompozitra jellemző Young's modulus értékek átlagai	
24h	114.39 MPa
48h	134.52 MPa
72h	122.62 MPa

Megfigyelhetjük, hogy a próbatest elkészültéhez képest 24h és 48h után végzett mechanikai vizsgálatok eredményei a vizsgált anyagok „erősödését” mutatták. A javulás feltételezhetően a besugárzás megszüntetése után még végbemenő polimerizációnak köszönhető, ami nagy valószínűséggel a titanát-nanorészecskék katalizáló hatásása miatt alakulhatott így. Ez a tendencia egyedül a nanorészecskét nem tartalmazó „A” jelzésű kompozit esetében nem figyelhető meg (ellenben kis mértékű „gyengülés” tapasztalható, az anyag mechanikai tulajdonságaiban).

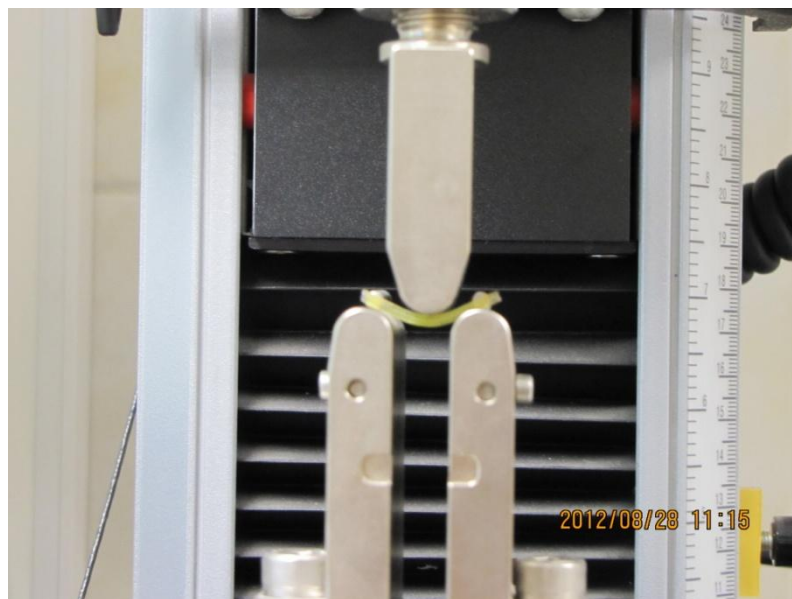
Érdemes lenne megvizsgálni IR-készülékkel, hogy 24h elteltével milyen mértékben megy végbe a polimerizáció, marad-e monomer az anyagban, ami nem tudott elpolimerizálni, s ha igen akkor milyen mennyiségben. Ebből megtudhatjuk, hogy a polimerizáció milyen mértékben játszódott le 24h, 48h és 72h óra elteltével, valamint arra is magyarázatot kaphatnánk, hogy 48h várakozási idő után újabb 24h miért nem eredményez további javulást. Tehát választ kaphatnánk arra, hogy azért fejeződött-e be a polimerizáció 48 óra után, mert az már közel 100%-osan lejátszódott, vagy a további láncnövekedésnek sztérikus okai illetve kinetikai gátja van.

A mechanikai vizsgálat adatainak kiértékelésével mindhárom anyag eredményeinél egyértelműen látszik, hogy a besugárzás idejének növelésével a polimerizáció nagyobb mértékben játszódik le, a polimerizált anyag erősebb lesz, melyet a Young's modulus alakulása is kitűnően szemléltet.

3. táblázat: Az A, B és C kiindulási anyagok Young's modulus értékének változása a reakció idő növelésével

	„A” jelzésű anyag Young's modulus értéke (MPa)	„B” jelzésű anyag Young's modulus értéke (MPa)	„C” jelzésű anyag Young's modulus értéke (MPa)
24h, 90 s	225.24	68.22	259.18
24h, 180 s	422.22	114.39	317.41

A mechanikai vizsgálatok eredményeként kapott görbék lefutásából megállapítható, hogy ez az összetétel egy elég rugalmas anyagot eredményez. Abból következik, hogy a műszer beállításából adódó maximális, vagyis 3 mm-es hajlítás hatására a vizsgált próbatestek nem törnek el, csak meghajolnak. Ezt a meghajlást láthatjuk, a következő fotón. (7.ábra)



7. ábra: A próbatest meghajlása a mechanikai mérés közben

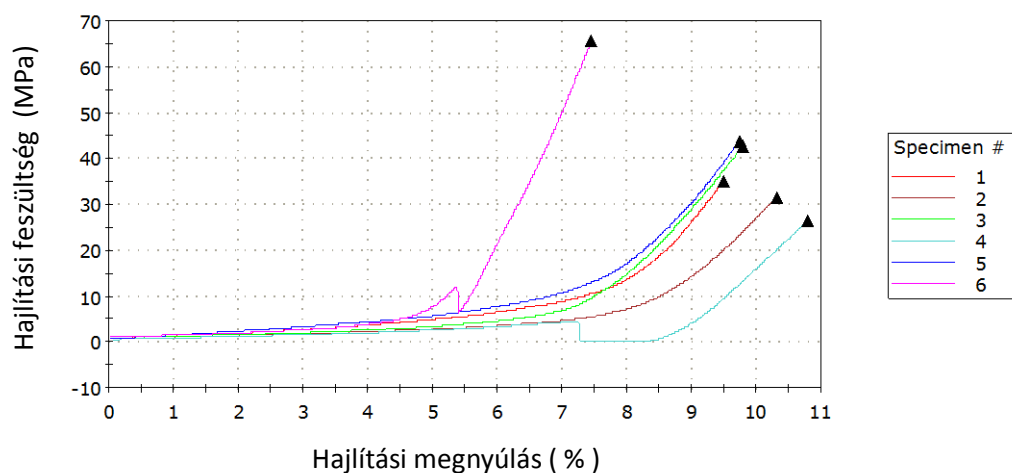
Ezen vizsgálatok eredményeinek értékelése után, arra jutottam, hogy talán ha az iniciátor (kámforkinon) mennyiségét megkétszerezem, akkor nagyobb biztonsággal játszódna majd le a polimerizáció lépései, és így tovább javulhatnak a mechanikai tulajdonságok. Ezért szükség volt az anyagok kémiai összetételének megváltoztatására, melyet a 4. táblázat tartalmaz. Ezeket az anyagokat, a kiindulási anyag jelöléseit figyelembe véve sorszámokkal láttam el, a létrehozott módosítások számának megfelelően.

4. táblázat: Az iniciátor mennyiségének megváltoztatásából adódó új kompozitok kémiai összetétele

Összetétel	„A/1”	„B/1”	„C/1”
Eb 4858 (g)	4	4	0
Eb 80 (g)	4	4	0
DVE-3 (g)	1,8	1,5	0
Kámforkinon (g)	0,2	0,2	0,2
Etoxi-akrilát monomerbe kevert Titanát nanorészecske (g)	0	0,3	0
UV-curing titanát (g)	0	0	9,8

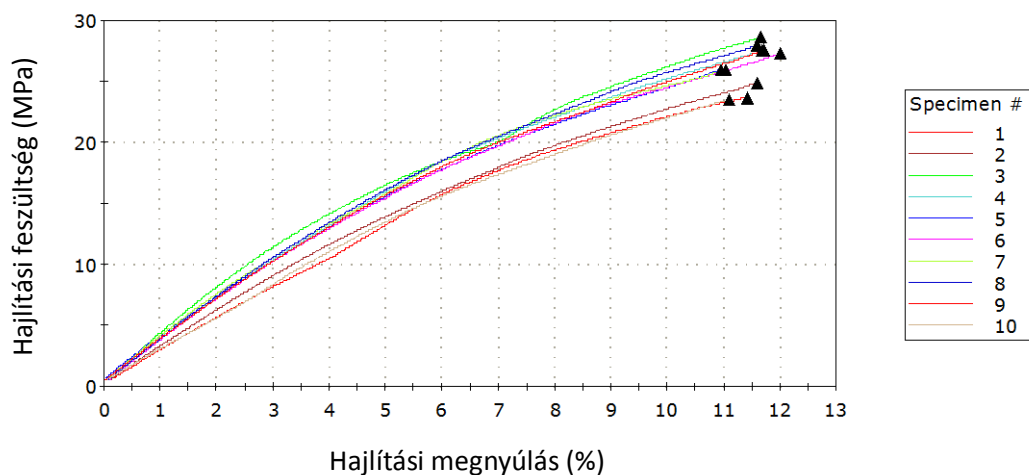
A „C” anyag összetételét az előző vizsgálat után teljesen megváltoztattuk, ugyanis ekkor szereztünk róla tudomást, hogy az UV-curing titanát nevű vegyszer már egy előre elkészített polimer, így nem szükséges hozzá további monomereket használnunk. Ezt követően a megváltoztatott összetétel jelölése „C/1” lett.

Az „A/1” jelölésű anyag tulajdonságait tekintve azt tapasztaltam, hogy a polimer annyira törékennyé vált, hogy már kis mechanikai behatásra is eltörtek a belőle készített próbatestek. Ebből adódik, hogy a fent említett kompozitból csak 6 db próbatestet tudtam előállítani, és megvizsgálni. A mechanikai vizsgálat alapján készített görbék közül egyértelműen látszik, hogy 2 próbatest a hajlítás hatására megrepedt, de nem tört el (8.ábra). Fontos tudni, hogy azon mérések esetében, ahol nem törtek el a vizsgált próbatestek, nem a törési pontnál jelentkező hajlítási feszültséget láthatjuk a diagramokon, hanem a maximális megnyúlás függvényében ábrázolt hajlítási feszültség értékét. A maximális megnyúlás értéke (3 mm) a mérés geometriájából adódik.

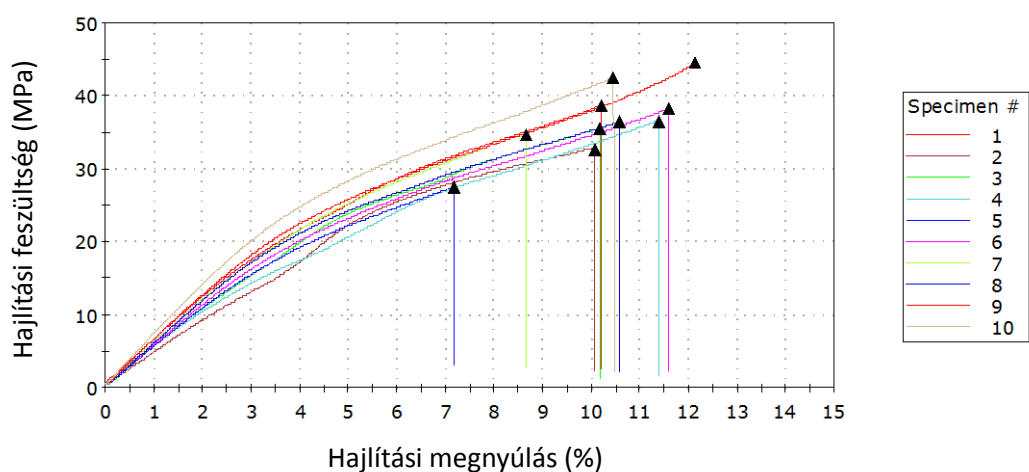


8. ábra: A "A/1" jelölésű kompozit mechanikai vizsgálata során kapott eredmények

A másik két vizsgált kompozit esetében egyaránt megfigyelhetjük, hogy a kiindulási anyaghoz képest, az ez alkalommal vizsgált kompozitunk kedvezőbb mechanikai tulajdonságokkal bír. A 9. és 10. ábra alapján azt tapasztaltuk, hogy a megkészszerzett kámforkinon alkalmazása mellett a mechanikai tulajdonságok javultak, valószínűsíthetően a polimerizációs folyamat nagyobb mértékű lejátszódása miatt. A görbék lefutását elemezve megállapítható, hogy egy ridegebb, keményebb kompozitot kaptunk, mely a hajlító igénybevételnek jobban ellenáll, majd egy bizonyos szintű hajlítási megnyúlás után az anyagban keletkező feszültség hatására a próbatestek jelentős része el is tört.



9. ábra: "C" kiindulási anyag 48h után végzett mechanikai vizsgálatának eredménye



10. ábra: A "C/1" anyag mechanikai vizsgálatának eredménye

A görbék lefutásából egyértelműen megállapítható, hogy a kiindulási anyag (A/1 minta) esetében tapasztalt átlag 26.29 MPa-os hajlítási feszültség helyett, már a megváltoztatott összetételű „C/1” jelölésű nanokompozitra átlagosan 36.70 MPa-os hajlítási feszültséget kaptam.

Az anyagban történő változás mértékét tükrözi a Young's modulus értéke is, melyet az 5. táblázatban hasonlítottam össze.

5. táblázat: A "C" és "C/1" anyag mechanikai vizsgálata során kapott Young's modulus értékeinek átlaga

	„C” kiindulási anyag (48h)	„C/1” nanokompozit
Young's modulus értékeinek átlaga	340.04 MPa	590.57 MPa

Ezen vizsgálatokat kiértékelve, a tapasztalatokat átgondolva és a szakmai javaslatokat megfogadva született meg az az ötlet, hogy a következő mérés alkalmával 1 m/m % iniciátor mellé, a folyamat optimalizálására érdekében 1 m/m % katalizátort is lehetne alkalmazni. Ezen anyagokat a továbbiakban „A/2”, „B/2” és „C/2” jelöléssel láttam el.

6. táblázat: Az "A/2", "B/2" és "C/2" kompozitok összetételei

Összetétel	„A/2”	„B/2”	„C/2”
Eb 4858 (g)	4	4	0
Eb 80 (g)	4	4	0
DVE-3 (g)	1,8	1,5	0
Kámforkinon (g)	0,1	0,1	0,1
Etoxi-akrilát monomerbe kevert Titanát nanorészecske (g)	0	0,3	0
UV-curing titanát (g)	0	0	9,8
Katalizátor (g)	0,1	0,1	0,1

Ezen összetételekkel elvégezve a mechanikai vizsgálatokat azt tapasztaltam, hogy vélhetően a katalizátor hatásának köszönhetően, a mechanikai görbék lefutásában kisebb szórás figyelhető meg, tehát a polimerizáció folyamatának tökéletesebb lejátszódása felé ismét egy kedvező lépést tettem. Valamennyi kompozit esetében a mechanikai vizsgálatok eredményei alapján szerkesztett görbékre igaz, hogy lefutásuk meredekebb lett, mely arra enged következtetni, hogy veszítettek rugalmasságukból, és kissé keményebb, ridegebb anyagot kaptunk, azonban még ez sem nevezhető a szó szoros értelmében vett rideg anyagnak.

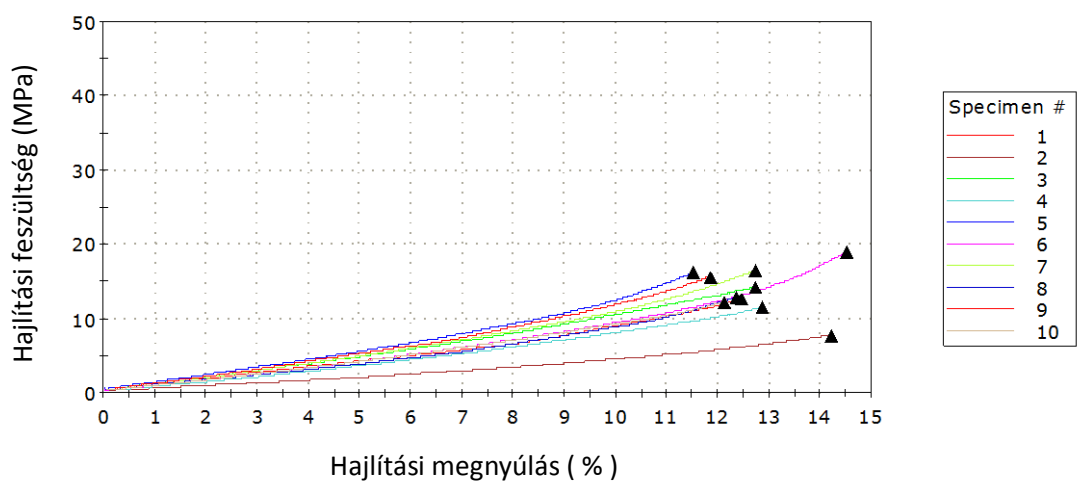
Mérési sorozatom jelenleg a következő összetétellel és változtatással zárul. Mivel a katalizátor alkalmazása bár pozitív eredménnyel járt, mégsem hozta magával a várva várt eredményt, így további összetétel kialakítására és vizsgálatára került sor („A/3”, „B/3” és „C/3”). Ez alkalommal úgy véltük, hogy érdekes lehet mind az iniciátor, mind

pedig a katalizátor mennyiségét megduplázni a polimerizáció még teljesebb lejátszódása érdekében.

7. táblázat: A "A/3", "B/3" és "C/3" kompozitok összetételei

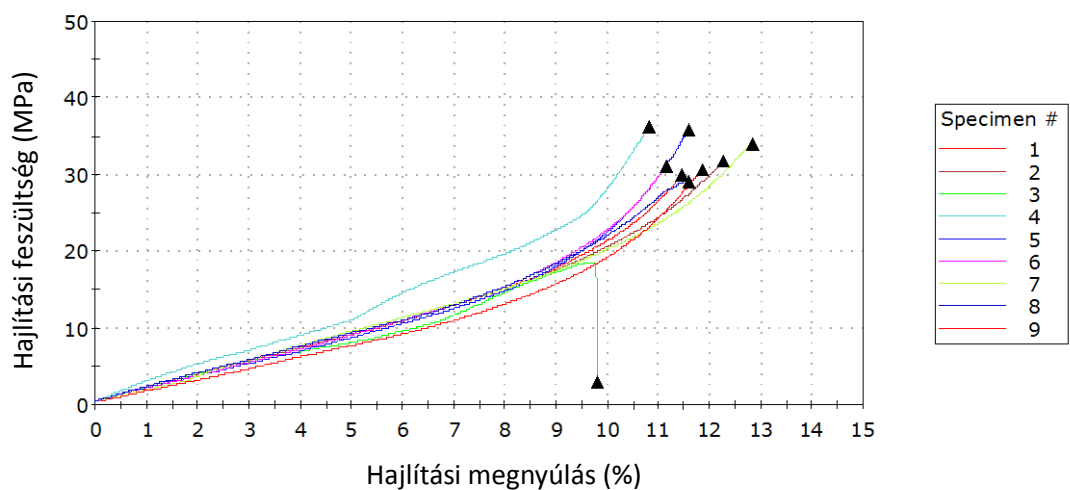
Összetétel	„A/3”	„B/3”	„C/3”
Eb 4858 (g)	4	4	0
Eb 80 (g)	4	4	0
DVE-3 (g)	1,8	1,5	0
Kámforkinon (g)	0,2	0,2	0,2
Etoxi-akrilát monomerbe kevert Titanát nanorészecske (g)	0	0,3	0
UV-curing titanát (g)	0	0	9,8
Katalizátor (g)	0,2	0,2	0,2

Az eredmények megfelelő értékeléséhez az így kapott mérési eredményeket a „A/1”, „B/1” és „C/1” jelöléssel ellátott kompozitok mechanikai méréseinek eredményeit hívtam segítségül, hiszen ezek az anyagok is 2 m/m % iniciátort tartalmaztak. A 11. ábra a nanorészecske nélkül létrehozott kompozit mérési eredményeit mutatja be. Összességében elmondható, hogy sajnos ez esetben az iniciátor és a katalizátor nem várt eredményhez vezetett, ugyanis ezek megnövelt koncentrációja nemhogy erősítette volna a polimerünket, de gyengítő hatása érvényesült. Már a próbatest készítésekor azzal a problémával találtam magam szemben, hogy egy rendkívül gyenge, törékeny anyagot kaptam, mely a próbatest készítő testből is nagyon nehezen volt eltávolítható. Ezt a problémát szerettem volna megoldani azzal, hogy megnöveltem a besugárzási időt 4 * 180s-ra. Sajnos a vizsgálandó anyag tulajdonságait e módszerrel sem sikerült javítanom. A 8.ábrához viszonyítva megállapítható, hogy a görbék lefutása egyenletesebb lett, 6-8 %-os megnyúlást követően nem tapasztalható ugrásszerű feszültség keletkezése az anyagok vizsgálata során. A megnyúlási feszültség értékében sajnos jelentős mértékű visszaesést tapasztalhatunk, melynek értelmezésére még nem találtam magyarázatot.

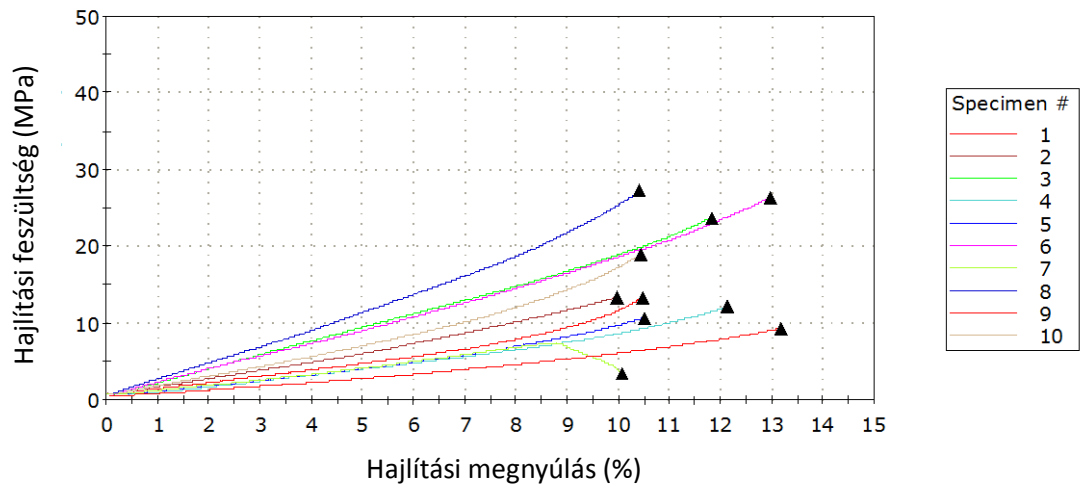


11. ábra: A "A/3" kompozit mechanikai vizsgálatának eredménye

Ezen eredmények után kíváncsian vártam, hogy elvégezhessem az általam összeállított nanokompozit vizsgálatát is azt remélve, hogy sikerült jelentős mértékben változtatnom a korábbi anyagra jellemző tulajdonságokon. A mechanikai tulajdonságok eredményei a 12. és 13. ábrán láthatóak.



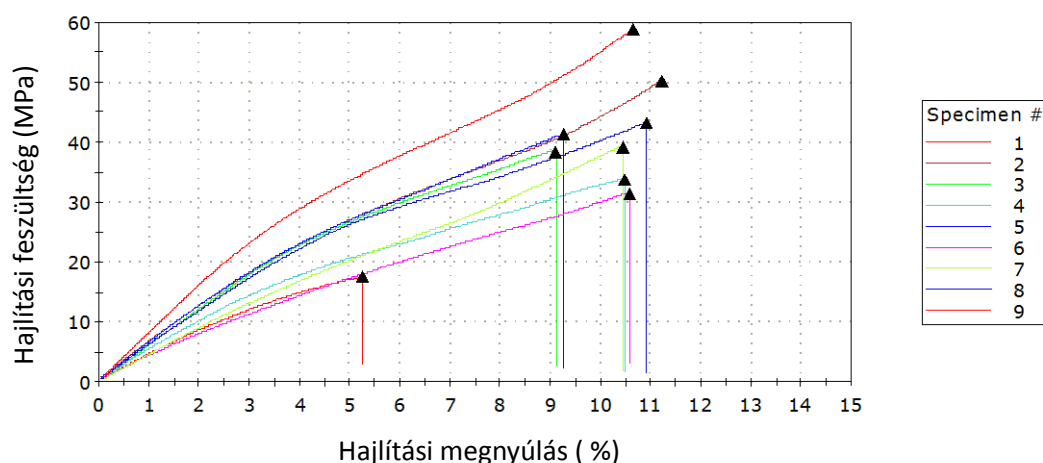
12. ábra: A "B/1" nanokompozit mechanikai vizsgálatának eredménye



13. ábra: A "B/3" nanokompozit mechanikai vizsgálatának eredménye

Sajnos ezen összetétellel szemben is azt kellett tapasztanom, hogy vélhetően a nanorészecskék nem megfelelő diszpergálása miatt, nem sikerült a nanokompozit tulajdonságainak javítása sem. A görbékről leolvasható, hogy ezen nanokompozitokból készült anyagok rugalmasságukból veszítettek, s jobban ellenállnak a mechanikai behatásoknak, de összetételük még mindig nem tökéletes, hiszen a próbatestek ismét inkább csak elhajlottak, minthogy eltörtek volna, ezzel is jelezve viszonylag kis keménységüket.

A tervezett mechanikai méréseim utolsó elemeként pedig az etoxi-akrilát monomerbe ágyazott UV-curing titanát nanorészecskéket tartalmazó vegyszer vizsgálatát végeztem el, a korábban már említett megnövelt mennyiségű iniciátor és katalizátor jelenlétében. Ezen mechanikai vizsgálat alapján készült görbét (lásd 14. ábra) pedig a 10. ábrával vettem össze, ugyancsak a megegyező koncentrációjú iniciátorból adódó hasonlóság alapján.



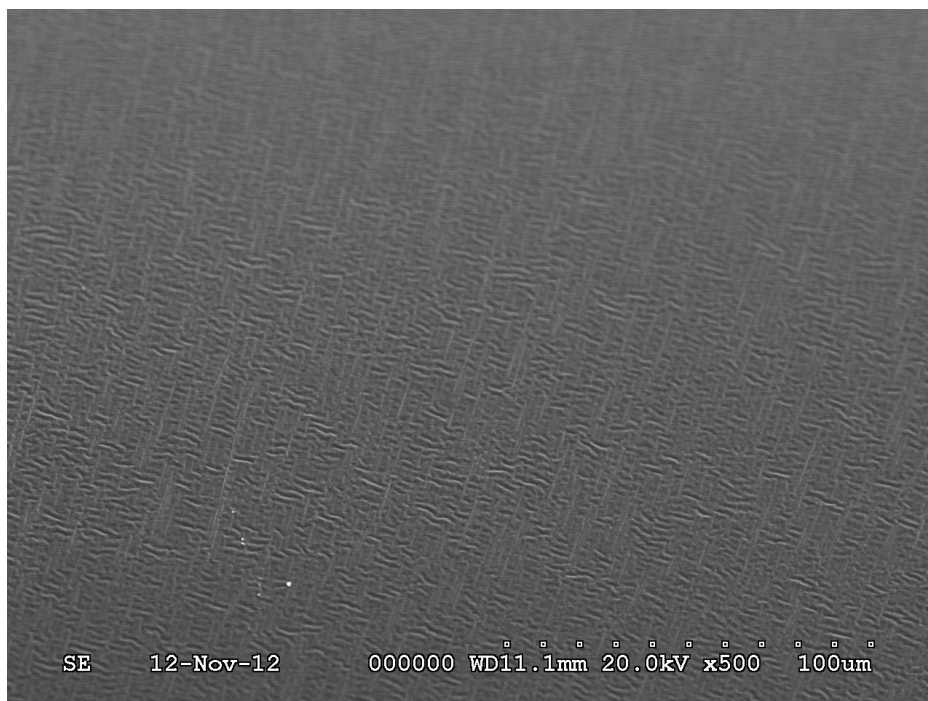
14. ábra: A "C/3" nanokompozit mechanikai vizsgálatának eredménye

Véleményem szerint a két ábrát összehasonlítva is látható, hogy ez esetben a katalizátor és iniciátor mennyisége a várt eredményt hozta. A görbék gyönyörűen mutatják, hogy a vizsgált anyagunk az előző összetételhez képest keményebb és kissé ridegebb, ugyanakkor még eléggé rugalmasnak mondható, vagyis egy szívósabb anyagról van szó. A növekvő hajlítási feszültség hatására már nem csak elhajlik, hanem sok esetben el is törik a belőle készített próbatest. A maximumnál tapasztalható hajlító feszültségek átlag értékei a korábbi 36,70 MPa-ról 39,34 MPa-ra emelkedtek, mely adatok egyértelműen alátámasztják a hajlítási erővel szemben ébredő növekvő hajlítási feszültséget.

5.3. Törési felület vizsgálat

Mechanikai vizsgálataim előrehaladtával fogalmazódott meg bennünk, hogy érdemes lenne az előállított kompozit, és nanokompozitok felületének vizsgálatát is elvégeznünk annak érdekében, hogy igazolni tudjuk, hogy vizsgálódásunk során valóban alkalmaztunk titanát- nanorészecskéket a mechanikai tulajdonságok javítása érdekében, illetve hogy megkíséreltük ezen részecskék egyenletes eloszlását is a polimerekben. Szerencsére sikerült az utolsó mechanikai mérésorozatból elkészíteni mind a három kompozit pásztázó elektronmikroszkópos felvételeit.

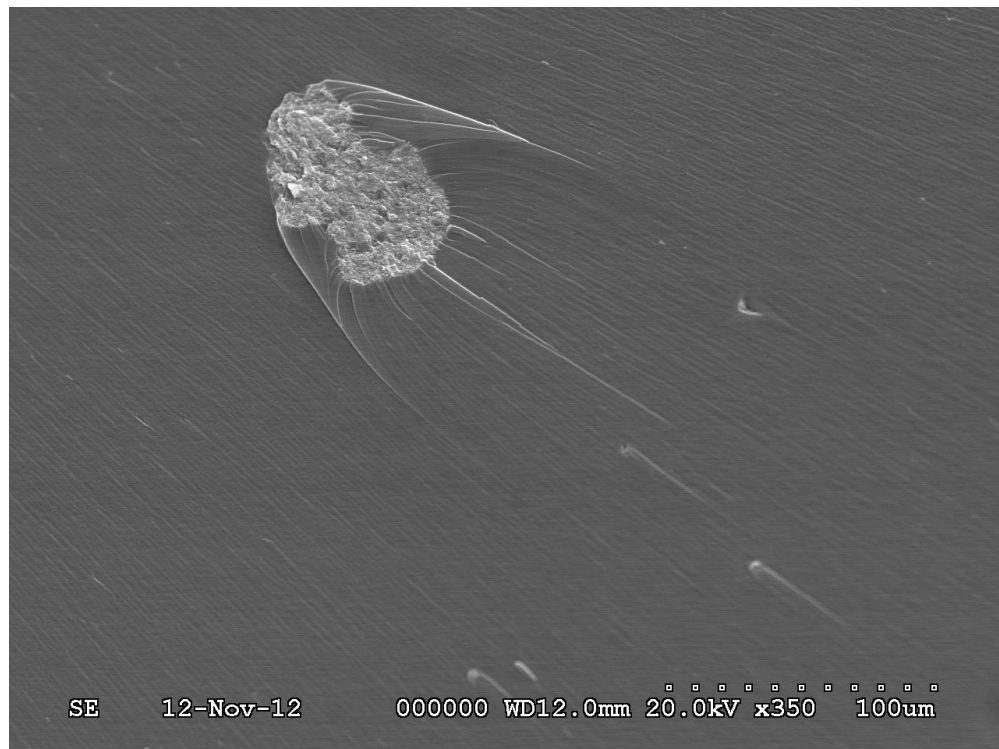
A felvételek összehasonlítására kiválasztottam 1-1, egyenlő (100 mikrométeres) felbontásban készített fotót a törési felületről, a pontos összevethetőség érdekében.



15. ábra: Az "A/3" kompozit törési felületéről készült elektronmikroszkópos felvétel

Az "A/3" kompozit törési felületéről készült elektronmikroszkópos felvételen jól láthatóak a vízszintes és függőleges irányba haladó apró „gyűrődések”, melyek vélhetően a monomerek egymással kialakított kémiai kapcsolatából adódnak. Megfigyelhető, hogy a törési felületről alkotott kép homogénnek tekinthető. A felvételen (bal alsó rész) megjelenő <10 mikrométeres „foltok” valószínűleg a vizsgált felület véletlenszerű szennyeződéséből adódnak. Sajnos ez előfordulhat, hiszen a próbatest készítése idején a rendelkezésemre bocsátott laboratóriumban felújítási munkálatok folytak, mely alkalmával elkerülhetetlenül is némi por kerülhetett a próbatest felületére. A kétségek eloszlatása érdekében erről a területről készült elemanalízis is, mely egyértelműen csak Au, C és O atomok jelenlétét mutatta ki. Itt említeném meg, hogy az elemanalízis során a törési felületet arany-nanofilmmelel vonják be, hogy az igen nagy elektromos feszültség hatására ne sérüljön meg és ne töltődjön fel a vizsgálandó minta. A vizsgálat során tapasztalt Au jelenléte tehát ebből a bevonatból származik.

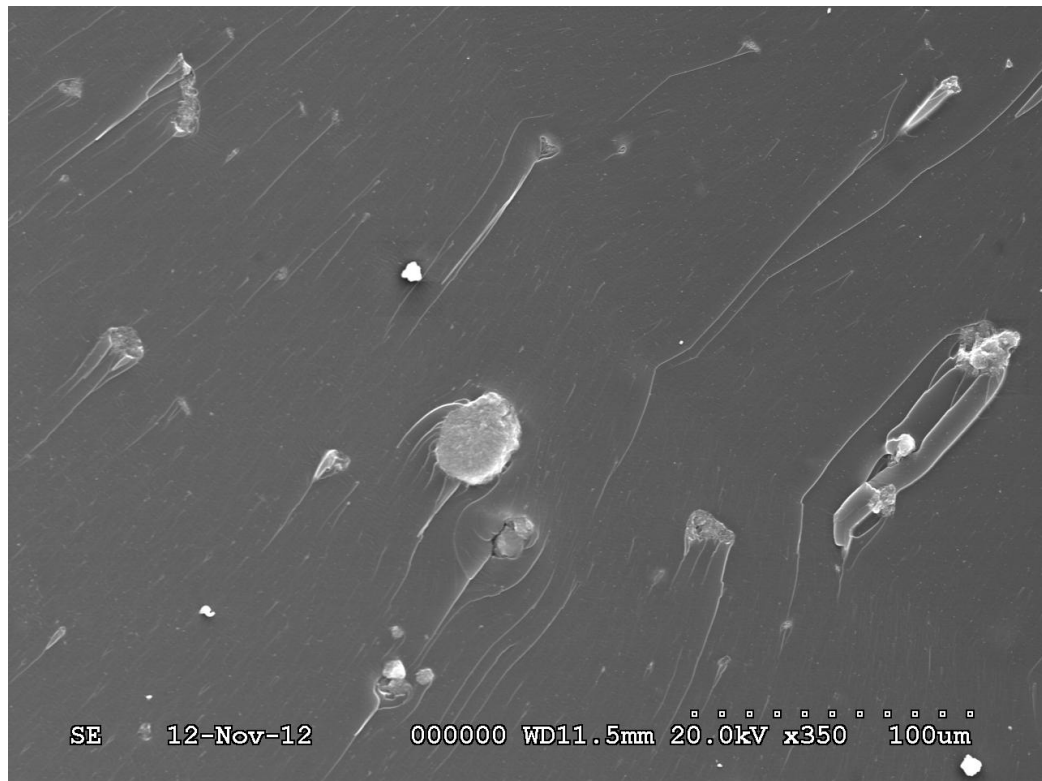
A következő minta az általam előállított nanokompozitból („B/3”) létrehozott törési felület volt. A fotón jól kivehetőek a hosszanti gyűrődések ebben az összeállításban is. A képen látható kb. 40-50 mikrométer nagyságú aggregátum nem más, mint a nagy felületi energiával rendelkező titanát nanorészecskék egy összetapadt csoportja.



16. ábra: A "B/3" nanokompozit törési felületéről készült elektronmikroszkópos felvétel

A törési felület megvizsgálásával nem csak igazolni szerettem volna a titanát nanorészecskék jelenlétét, hanem ezen felvételek elemzésével szerettem volna megállapítani, hogy milyen mértékben sikerült a nanorészecskék polimerben való egyenletes diszpergálása. A felvételen jól látható, hogy a diszpergálás technikája még javításra szorul. A nagy aggregátumon kívül több, nagyon kis méretű részecske is látható, melyek kétségtelenül titanát nanorészecskék. Az is megfigyelhető, hogy a nagy aggregátum és a kis részecskék körül is egy-egy „csóvaszerű” alakot lehet látni. Vélhetően ezek a formák, a titanát nanorészecskék által kifejtett erősítő hatás miatt alakultak ki, a megnövekedett hajlítófeszültséggel szemben támasztott ellenállásuk eredményeként.

Végül, megvizsgáltam a harmadik kompozit törési felületét is, mely felvételein ugyancsak jól kivehetőek a hosszanti barázdák, illetve a titánát nanorészecskék is. Az előző nanokompozithoz viszonyítva megfigyelhető, hogy a törési felületen „található” titánát nanorészecskék méretüket tekintve kisebbek, de a diszpergálásuk ezen anyagban sem tökéletes.



17. ábra: A "C/3" nanokompozit törési felületéről készült elektronmikroszkópos felvétel

Természetesen a nanokompozitok esetében is végeztünk elemanalízist, annak igazolására, hogy a felvételeken látható aggregátumok nem szennyezők, hanem titánát nanorészecskék. Az elemanalízis mindhárom kompozit esetében egyértelműen bizonyította is ezt az állítást.

6. Összefoglalás

Munkám első részének céljaként fogalmaztuk meg a térhálós polimerek előállítását két- és háromfunkciós vinil illetve akrilát típusú monomerekből. Az erre történő felkészülés során előkísérleteket végeztem a megfelelő monomerek kiválasztására. Az előkísérletek során kimértem a szükséges mennyiségű monomereket, a monomerben elosztatott nanorészecskéket és az iniciátort, majd alaposan elkevertem őket. A mintaelőkészítés során ügyeltem arra, hogy ne érje fény a már iniciátort is tartalmazó keveréket. Az így elkészített monomer és iniciátor keverékekből műanyag fóliára vékony filmeket húztam és a polimerizációs reakció végbemeneteléhez egyszerűen csak napfényes helyre helyeztem a mintákat, kihasználva a napsugárzásban is jelen lévő UV-sugarakat a folyamat lejátszódása érdekében. Az előkísérletek során arra voltam kíváncsi, hogy miként befolyásolható a polimerizáció, illetve a polimer film tulajdonsága az iniciátor mennyiségének változtatásával és, hogy hatással van-e a nanorészecske a polimerizáció folyamatára. Az előkísérletek során összegyűjtött tapasztalatokat, valamint a vizsgált elegyek összetételét az 1. számú melléklet tartalmazza.

Kutatásom fő céljaként határoztuk meg a polimer nanokompozitok szintetizálását a monomerek és titanát nanorészecskék alkalmazásával. Néhány hónapos kísérletezésem alatt sikerült a reakció körülményeket és a kiindulási reakcióelegyeket optimalizálni. Az optimális elegyekből próbatesteket készítettem, melyeket mechanikai vizsgálatoknak vettem alá. Az aktuális eredményeket figyelembe véve állítottam össze témavezetőm segítségével a következő mechanikai vizsgálatra szánt kompozitot és nanokompozitokat. A mechanikai vizsgálatokat három „fő” anyagösszetételen végeztem el, melyek egy-egy alkotóját időről időre változtattam a minél kedvezőbb tulajdonságok eléréséhez, illetve a polimerizációs folyamat minél tökéletesebb lejátszódása érdekében. A kiindulási anyagok a következők voltak: „A”, viszonyítási alapként szintetizált kopolimer; „B”, saját összetételű nanokompozit, „C”, ismeretlen összetételű titanát nanorészecskét tartalmazó kompozit, melyek pontos összetételét a 2.táblázatban foglaltam

össze.

Az eredeti összetételhez képest először a felhasznált iniciátor mennyiségét növeltem, mely így 2 m/m% lett. A nanokompozitok előállításához szükséges nanorészecskék tökéletesebb elosztatása érdekében szonikáló készüléket alkalmaztam. Ezen eljárás segítségével a mechanikai tulajdonságok kedvezőbbé váltak, hiszen a nanorészecskék

eloszlása egyenletesebbé vált, így ki tudták fejteni erősítő hatásukat. A mechanikai vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy a megkészserezett kámforkinon alkalmazása mellett a mechanikai tulajdonságok javultak, valószínűsíthetően a polimerizációs folyamat nagyobb mértékű lejárásódása következtében. Ezen vizsgálatokat kiértékelve, a tapasztalatokat átgondolva és a szakmai javaslatokat megfogadva arra a döntésre jutottunk, hogy a következő mérés alkalmával 1 m/m% iniciátor mellé, a folyamat optimalizálás érdekében 1 m/m% katalizátort is lehetne alkalmazni. A mechanikai mérések egyhangúan azt bizonyították, hogy az így kapott anyagaink veszítettek a rugalmasságukból, ridegebbé váltak. Vélhetően a katalizátor hatásának köszönhetően, a mechanikai görbék lefutásában kisebb szórás figyelhető meg, tehát a polimerizáció folyamatának tökéletesebb lejárásódása felé ismét egy kedvező lépést tettünk. Eddigi vizsgálataim során az a változtatás jelenti az utolsó állomást, amikor is mind a katalizátor, mind az iniciátor mennyiségét 2-2 m/m%-ra emeltem. Összességében elmondható, hogy sajnos ez esetben az iniciátor és a katalizátor nem várt eredményhez vezetett, ugyanis ezek megnövelt koncentrációja nemhogy erősítette volna a polimereinket, de gyengítő hatása érvényesült. Szerkezetbeli javulást egyedül az etoxigyantába kevert nanokompozit esetében figyelhetünk meg, ugyanis ebben az esetben azt tapasztalhattuk, hogy az anyagunk még ridegebbé vált és tovább csökkent a hajlító feszültséggel szembeni rugalmassága. E záró vizsgálat eredménye további kompozitok előállítására és mechanikai vizsgálatára ösztönöz, hiszen célom, hogy az eddig elért eredményeket tovább javítsam.

A kompozitokban felhasznált nanorészecske jelenlétét és eloszlásának mértékét elemáanalízissel kiegészített pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatával bizonyítottam. A vizsgálatok elvégzésével a felvételek alapján egyértelműen elmondható, hogy az általam „A/3”-al jelölt referenciaként alkalmazott kopolimer nem tartalmaz nanorészecskéket, míg a „B/3” és „C/3” jelzésű igen. Megfigyelhető továbbá, hogy a nanorészecskék „hatalmas” aggregátumokat képeznek vagyis diszpergáltságuk nem megfelelő, tehát ennek megoldására egy célravezetőbb technikát kell keresnünk. Ismert, hogy ezek az aggregátumok nem erősítik, hanem gyengíthetik is az anyagunkat, amit sajnos néhány esetben mi is tapasztaltunk.

A munkám során előállított anyagok elfogadható mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek ahhoz, hogy a gyakorlatban ipari padlóként kerüljenek alkalmazásra.

7.További célkitűzéseim

Az eddigi vizsgálati eredmények kiértékelésével fény derül néhány hiányosságra, melyekre a későbbiekben szeretnék választ találni. Célkitűzéseim között szerepel a kompozitok mechanikai tulajdonságainak javítása, a titanát nanorészecskék megfelelő elosztatásának megvalósítása, valamint keménységi és tapadási vizsgálatok elvégzése. Amennyiben ez utóbbit sikerül megvalósítanom szeretnék bakteriológiai vizsgálatokat végezni arra vonatkozóan, hogy a nanokompozitokba kevert titanát részecskék, milyen mértékben fejtik ki antiszeptikus hatásukat. Távlati célként tudnám megemlíteni, hogy amennyiben sikerül bizonyítani a nanorészecskék által elérhető antiszeptikus jelleget, úgy ezen nanokompozitokat a mindennapjainkban akár egészségügyi létesítmények, kórházak padlójaként is fel lehetne használni. Ezen anyag nagy előnye ugyanis, hogy a benne lévő nanorészecskék jóvoltából a tisztításhoz és fertőtlenítéshez szükséges vegyszerhasználat mértéket a minimálisra lehet csökkenteni, vagy akár el is lehet hanyagolni, ezzel is csökkentve környezetünk terhelését.

8.Mellékletek

Dolgozatomhoz csatolom az 1.számú „Előkísérletek” című mellékletet, mely tartalmazza az előkísérletek alkalmával elkészített minden kompozit összetételét, illetve a belőlük levont következtetéseimet.

Felhasznált irodalom

- [1] <http://hu.wikipedia.org/wiki/Nanotechnol%C3%B3gia>
- [2] Pesthy Gábor- Kutyákon tesztelik az új magyar csípőprotézist, 2011. 03. 24., 2:15
[<http://www.origo.hu/tudomany/nanotechnologia/20110323-a-nanoezust-csokkenti-az-izületi-proteziseknel-kialakulo-fertozesek-veszelyet.html>]
- [3] Falko Dressler, Frank Kargl - Towards security in nano-communication: Challenges and opportunities, Nano Communication Networks, Volume 3, Issue 3, September 2012, Pages 151-160.
- [4] J. Zhao, X. Peng, F. Wang- Fabrication of a nitrided coating on a novel Ni–Cr nanocomposite with increased surface hardness, Materials Research Bulletin, Volume 45, Issue 4, April 2010, Pages 420-424 .
- [5] Abolfazl Jomekian, Majid Pakizeh, Ali Reza Shafiee, Seyed Ali Akbar Mansoori - Fabrication or preparation and characterization of new modified MCM-41/PSf nanocomposite membrane coated by PDMS, Separation and Purification Technology, Volume 80, Issue 3, 18 August 2011, Pages 556-565.
- [6] Keczánné Üveges Andrea- Polimer alapú nanorendszerek előállítása és vizsgálata- Doktori (PhD) értekezés, Debreceni Egyetem, Kémiai Tudományok Doktori Iskola, Debrecen, 2011.
- [7] Hargitai Hajnalka, Dogossy Gábor, Sági Erik, Ibriksz Tamás, Stifter János- Műanyag nanokompozitok előállítása és vizsgálata, Magyar Tudomány, 2012.07.
- [8] Náray-Szabó Gábor: Kémia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006
- [9] <http://hu.wikipedia.org/wiki/Polimer>
- [10] <http://www.kislexikon.hu/polimerizacio.html>
- [11] Kovács Orsolya- Új lineáris, ojtásos és csillag polimerek szintézise kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval, Ph.D. értekezés, Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Kémia Doktori Iskola, Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program, Budapest, 2007.

- [12] Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János - A polimertechnika alapjai, kiadta a Kempelen Farkas Hallgatói Információs Központ, 2007.
- [13] Zsuga Miklós: Makromolekuláris kémia, Egyetemi jegyzet, Debrecen, 2003.
- [14] Csanády Andrásné, Hargitai Hajnalka, Konczos Géza – Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, MTA Kémiai Kutatóközpont, ELTE Eötvös Kiadó, 2009.
- [15] Hargitai Hajnalka, Dogossy Gábor, Sági Erik, Ibriksz Tamás, Stifter János – Műanyag nanokompozitok előállítása és vizsgálata, megjelent a Magyar Tudomány, a Magyar Tudományos Akadémia folyóiratában, 2012.07.
- [16] http://www.basf.com/group/corporate/en/brand/4_HYDROXYBUTYL_VINYL_ETHER
- [17] <http://www.innovadex.com/Inks/Detail/2414/133656/EBECRYL-4858>
- [18] <http://www.innovadex.com/Inks/Detail/2414/208509/EBECRYL-80>
- [19] Pesthy Gábor- Már itthon is gyártanak nanotechnológiás védőbevonatot, 2011. 12. 29., 19:08.
[<http://www.origo.hu/tudomany/nanotechnologia/20111229-magyarorszagon-is-gyartanak-gelszeru-vedobevonatot-titanat-nanoreszecskekkel.html>]
- [20] Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, Polimerek hajlító vizsgálata című jegyzet, 2010.02.12.
- [21] EN ISO 178 Flexural Test ASTM D790
- [22] Havancsák Károly, Dankházi Zoltán – Pásztázó elektronmikroszkópia, ELTE Anyagfizikai Tanszék, Msc fizikalabor mérésleírások
[<http://szft.elte.hu/oktat/www/Mscfizikalabor/meresleirasok/SEM3.pdf>]