



**XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia**

2014



**Szén nanocső tartalmú poli(etilén-tereftalát) polimer kompozitok
kristályosodásának vizsgálata differenciális pásztázó
kalorimetriával**

Készítette:

Dörgő Gyula

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék

Vegyésszmérnök BSc szak, II. évfolyam

Témavezető:

Dr. Dallos András, Capári Dániel

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék

Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék, Kémia Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

Tartalom

Absztrakt	1
1. Bevezetés	2
2. Irodalmi összefoglaló	2
2.1. Kalorimetria	2
2.2. Polimerek	4
2.2.1. Polimerek fizikai állapotai	6
2.2.2. Fázisátalakulások jellemzése	6
2.2.3. Polimerek rugalmassága, az üvegesedés	8
2.2.4. Polimerek rendezett szerkezete, a hidegkristályosodás	9
2.2.5. Kristályos polimerek legfontosabb morfológiai képződményei	9
2.2.6. A rendezett szerkezet megszűnése, az olvadási tartomány	11
2.3. A fázisátalakulások kalorimetriás vizsgálata	11
2.3.1. Az üvegesedési tartomány	11
2.3.2. A hidegkristályosodás vizsgálata	12
2.3.3. A kristályosodási kinetika vizsgálata	12
2.3.4. Az olvadási tartomány vizsgálata	16
2.4. A vizsgálati minta	17
2.4.1. Poli(etilén-tereftalát)	17
2.4.2. A szén nanocső	18
3. Kísérleti rész	20
3.1. A kísérletek során alkalmazott mérőberendezés leírása	20
3.2. NETZSCH STA 409 CD készülék működési elve	24
3.3. A felhasznált minták	29
3.4. A mérések menete	30
4. Eredmények értékelése	31
4.1. Az üvegesedési tartomány	32
4.2. A kristályosodási tartomány	35
4.3. Az olvadási tartomány	38
4.4. A minták kristályossági foka	41
4.5. A hidegkristályosodás kinetikai vizsgálata	42
4.5.1. A Kissinger-módszer	43
4.5.2. Az Ozawa-Flynn-Wall (OFW) módszer	44
4.5.3. A kristályosodás mechanizmusának vizsgálata	46
4.6. A különböző minták esetén kapott kinetikai paraméterek	49
4.7. Az Avrami exponens hőmérsékletfüggésének vizsgálata	51
4.7.1. Az Ozawa-féle megközelítés korlátai	51

4.7.2.	Az Avrami exponens meghatározása illesztéssel.....	52
4.8.	Az oxidatív atmoszféra hatása a minták termikus stabilitására és kristályosodására	56
5.	Összefoglalás	60
6.	Hivatkozások.....	61
	Köszönetnyilvánítás	62

Absztrakt

A poli(etilén-tereftalát) napjaink egyik legnagyobb ipari jelentőséggel bíró polimerje, köszönhetően a viszonylagosan olcsó gyártási költségeknek, illetve a jó fizikai tulajdonságoknak, mint például hőállóság, ütésálló képesség vagy könnyű formázhatóság. A hőre lágyuló, polikondenzációs eljárással készített műanyag felhasználása szerteágazó, a járműipartól a csomagolóiparig alkalmazzák, de nagy jelentőséggel bír műszálak készítésében, illetve kiváló villamos tulajdonságainak köszönhetően az elektronika területén is. Termikus paramétereit (pl. üvegesedési és olvadási sajátságok) nagyban a szilárd rendszer kristályossági foka határozza meg, melyet különböző erősítőanyagokkal, például szén nanocsövekkel (CNT) befolyásolhatunk. Ezek nagymértékben javítják a polimerek mechanikai és elektromos tulajdonságait, ami tovább szélesíti felhasználási lehetőségeit. A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) kiválóan alkalmas módszer a polimer kompozitok termikus tulajdonságainak vizsgálatára.

Munkám során PET-CNT polimer kompozit mintákat vizsgáltam differenciális pásztázó kalorimetriával. Méréseimhez-a Magyarországon egyedül a Pannon Egyetem Mérnöki Karán üzemelő NETZSCH STA 409 CD típusú szimultán termoanalitikai berendezést alkalmaztam. Kutatásaim célja annak felderítése volt, hogy miként befolyásolja az eltérő szén nanocső tartalom a PET-CNT kompozitok üvegesedési, hideg kristályosodási és olvadási hőmérséklet tartományát, és ezen átalakulásokat kísérő hőeffektusokat. Vizsgáltam továbbá az erősítőanyag-tartalom hatását a kristályosodás kinetikájára.

A munka a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 projektkeretében.

1. Bevezetés

A modern autó- és élelmiszeriparban kiemelt szerep jut a polimer bázisú kompozitoknak. A kompozitok tulajdonságait döntő mértékben befolyásolja a polimer és a segédanyag közötti határfelületi energia, így a megfelelő összetevők, illetve a gyártási technika kidolgozása kiemelt fontosságú szerepet kap. Az optimális összetétel meghatározására ideális megoldás a minták differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálata.

A fröccsöntött PET önmagában nem túl hasznos anyag, mert a gyártási folyamatban, a gyors hűlés miatt nincs idő a kristályosodásra. Napjainkban ennek javítására gyakorta alkalmaznak hőkezelést, illetve a kristályosodást elősegítő kompozit képző anyagokat, például szén nanocsöveket. A kompozitok optimális összetételének meghatározása azonban meglehetősen nehéz, tekintve, hogy a kristályosodás mechanizmusának kinetikai modellezése ez idáig csak a folyamat egyszerűsítése mellett volt lehetséges. Munkám során differenciális pásztázó kalorimetriát alkalmaztam az eltérő mennyiségű kompozit anyagokat tartalmazó poli(etilén-tereftalát) minták fázisátalakulásainak kalorikus tulajdonságainak meghatározására, valamint a végbemenő kristályosodás mechanizmusának vizsgálatára.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1. Kalorimetria

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

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

A mérés során követnünk kell valamely jellemző mennyiség értékét, amely a vizsgált folyamat hőeffektusával egyértelmű mennyiségi kapcsolatba hozható. A közvetlenül mért

paraméter fajtája a kaloriméter típusától, felépítésétől függ. Ez lehet hőmérséklet, ellenállásjel vagy feszültségjel, esetleg tömeg- vagy térfogatváltozás.

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

Anizoterm kaloriméterek: a vizsgált folyamat hője által okozott hőmérséklet-változást mérjük. A vizsgált folyamat hője megváltoztatja a kaloriméter hőmérsékletét, ezért az első lépés mindig a kaloriméter hőkapacitásának meghatározása. Ezután tudjuk az energiaváltozást számítani (1).

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

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

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

A kivitelezés szempontjából a kaloriméter lehet egyszerű és differenciális. A differenciális kaloriméterek egytől egyig iker rendszerek, két, elvben teljesen egyenértékű kaloriméterből állnak, melyek körül az egyikbe megfelelően választott referencia anyag, a másikba a vizsgálandó minta kerül. A közvetlenül mért paraméter a hőmérséklet-különbség a két azonos felépítésű egység között, amelyet elektromos úton detektálnak, vagy a vizsgált rendszerben

zajló folyamat hőjét kompenzálják. A differenciális módszer jól használható akkor, ha a vizsgált rendszerben melléreakció is lejátszódik. Ilyenkor a referenciatérben olyan rendszert kell létrehozni, amelyben csak a melléreakció megy végbe, így a mért hőmérséklet-különbség már csak a főreakciókra lesz jellemző. A fent ismertetett kaloriméter típusoktól eltérően, ha a kaloriméter hőmérsékletét előre megadott program szerint vezéreljük, akkor pásztázó kalorimetriáról beszélünk.

Pásztázó kaloriméter: a kaloriméter hőmérsékletét előre megadott program szerint vezéreljük, és ezzel párhuzamosan mérjük a mintában zajló folyamatok hőjét. A pásztázó kaloriméterek differenciális elven és hőmérséklet kompenzációval működnek, és igen széles hőmérséklet tartományban használatosak. A differenciális, vagy más néven *Calvet* elven működő kaloriméterekben végbemenő, hőszínezettel járó átalakulások során a minta és a referencia cella között a hőmérséklet különbség hatására megindul egy hőáram. Ez a hőáram arányos a termoelemek közötti feszültség különbségével, ami megfelelő kalibrálás után lehetővé teszi a különböző hőmennyiségek meghatározását. A hőkompenzációs DSC készülék elvben kétféle hőmérséklet-szabályozó programmal rendelkezik. Az egyik egy egyszerű lineáris hőmérsékletprogram, amely két adott hőmérsékleti érték között egyenletes sebességgel változtatja a hőmérsékletet. A másik program arról gondoskodik, hogy ha a mintát tartalmazó mintatartó hőmérséklete eltér a referenciától valamilyen benne zajló fizikai vagy kémiai folyamat miatt, akkor annyi hőt ad hozzá (vagy von el), hogy a két mintatartó hőmérséklete kiegyenlítődjön. Ez a hozzáadott, illetve elvont hő megegyezik a lejátszódott folyamatot kísérő entalpiaváltozással.

A kalorimetriás módszerek alkalmazási területe rendkívül széles: a termodinamikai mérések tanulmányozásától, az adszorpciós vizsgálatok és a fajlagos hőkapacitás meghatározása mellett, a reakcióhő vagy a fázisátalakulásoknál fellépő kalorikus jelenségek mérését is ide soroljuk [1].

2.2. Polimerek

Napjainkban szinte bármely területen találkozunk polimerekkel és kompozitjaikkal, legyen szó a minket körülvevő mindennapi használati tárgyainkról, a közlekedésről, építészetéről vagy akár az egészségügyről, az itt felhasznált szerkezeti anyagokban egyre nagyobb részében megtalálhatóak. Polimereknek, vagy más néven makromolekuláknak azokat a vegyületeket nevezzük, amelyeknek láncszerű molekuláit (vagy molekula részeit) nagyszámú, sokszor ismétlődő, viszonylag egyszerű szerkezetű egység (monomer) építi fel kovalens kötéssel.

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

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

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

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

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

2.2.1. Polimerek fizikai állapotai

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

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

2.2.2. Fázisátalakulások jellemzése

Egy anyag kémiai potenciáljának a fázisátmenetekben való viselkedése alapján a fázisátmeneteket gyakran első- és másodrendű fázisátalakulásokba csoportosítjuk.

Elsőrendű fázisátalakulás

A kémiai potenciál a fázisegyensúly feltétele szerint folytonos függvénye a hőmérsékletnek és nyomásnak ($\mu^\alpha = \mu^\beta$). Elsőrendű fázisátalakulásokban azonban a térfogat és az entrópia ugrásszerűen változik. A fázisátalakulás hőmérsékletén valamely α -fázis β -fázisba való átalakulásakor a térfogat (ΔV) megváltozásának mértékét a 2., az entrópiáját (ΔS) a 3., az entalpiáját (ΔH) pedig a 4. *egyenlettel* írhatjuk le [5]:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \right)_T \neq 0 \quad (2)$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_{p^\alpha} - \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right)_{p^\beta} \neq 0 \quad (3)$$

$$\Delta H = T \Delta S = T \left\{ \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_{p^\alpha} - \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right)_{p^\beta} \right\} \neq 0 \quad (4)$$

Az elsőrendű fázisátmeneteknél a H véges mértékben változik, így az elsőrendű fázisátmenethez a fázisátalakulás hőmérsékletén végtelen hőkapacitás tartozik ($C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$) [6].

Másodrendű fázisátalakulások

Ha a kémiai potenciál első deriváltjai folytonosan, de a második deriváltak ugrásszerűen változnak, akkor másodrendű fázisátalakulásról beszélünk. A kémiai potenciál azonos meredeksége azt is jelenti, hogy a V és az S nem változnak az átalakuláskor. A másodrendű fázisátalakulások jellemzésére szolgáló *Ehrenfest-egyenleteket* az 5. és 6. *összefüggések* szemléltetik,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^\alpha - \alpha^\beta}{\beta_T^\alpha - \beta_T^\beta} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \beta_T} \quad (5)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{TV} = \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha} \quad (6)$$

ahol β_T az izoterm kompresszibilitást és α a hőtágulási együtthatót jelenti [5]. Egykomponensű rendszerekben a másodrendű fázisátalakulás nem olyan gyakori jelenség mint az elsőrendű, ilyen például az ötvözetekben végbemenő rendeződés és rendezetlenné válás, a ferromágnesesség fellépése, a hélium folyékony állapotból szuperfolyékony állapotba történő átmenete, illetve az általam is vizsgált üvegesedés is. [6]

2.2.3. Polimerek rugalmassága, az üvegesedés

A makromolekulák szegmensmozgásnak energiaigénye van, mivel a kötések körüli rotáció gátolt. Azt a hőmérsékletet, illetve hőmérséklet-tartományt, amely felett a környezetből származó termikus energia elegendő a rotáció energiaigényének fedezéséhez, üvegesedési hőmérsékletnek (T_g) nevezzük. Az amorf polimerek T_g alatti hőmérsékleten üvegszerű állapotban vannak. Ekkor a szegmensmozgás be van fagyva, a polimer atomjai a befagyott állapot körül rezgő mozgást végeznek. Külső feszültség hatására a molekulák építőelemei kis mértékben távolodnak el eredeti helyükből, s a deformáló erő megszűnése után pillanatszerűen térnek vissza eredeti helyzetükbe, azaz a deformáció reverzibilis. Az üvegállapotú polimer rugalmassági modulusa 10^9 - 10^{10} Pa.

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

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

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

2.2.4. Polimerek rendezett szerkezete, a hidegkristályosodás

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

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

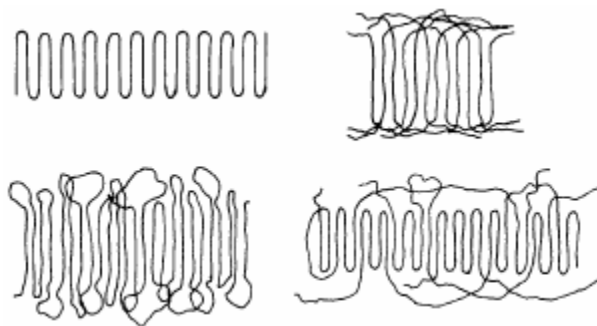
A kristályosodásnak alapvető feltétele a polimer lánc szabályos szerkezete. Ilyen szerkezeti tényezők például a lánc lineáris szerkezete, a monomer egységek szabályos elrendeződése. A kristályosodás másik feltétele a kinetikai tényező. A polimer láncoknak megfelelő mozgékonyssággal kell rendelkezniük,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

A kristályosodás során kialakuló lánchibák főleg a kristallitok szélén alakulnak ki, ezért a kristályokat többnyire amorf fázis köti össze, ezért beszélhetünk részlegesen kristályos polimerekről. A kristályos polimerek tehát kétfázisú rendszernek tekinthetők. A részlegesen kristályos polimerek általában keményebbek, ütésállóbbak és szilárdabbak, mint az amorf polimerek. Nagyobb szakadási nyúlás, jobb vegyszerállóság, hőállóság jellemzi őket, a feszültségkorrózióra is kevésbé hajlamosak [7].

2.2.5. Kristályos polimerek legfontosabb morfológiai képződményei

Lapkristályok, egykristályok: Egykristályok elsősorban a híg oldatokból történő kristályosításnál képződnek. A kristályok vastagsága függ a kristályosítás hőmérsékletétől,

nagyságrendileg 10 nm. A láncmolekulák nem a lamella hosszanti irányában, hanem a vastagságában orientáltak. Egy molekula 1000 nm hosszú is lehet, aminek következtében lánchajtogatódás alakul ki (1. ábra) [8].



1. ábra: A polimer molekulák lánchajtogatódásának vázlata [9]

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

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



2. ábra: A szferolit szerkezete [9]

A polimerek kristályosodásakor keletkező szferolitok mérete 10-100 μm -t is elérheti. A szferolitoknak két fő típusa ismeretes: radiális és gyűrűs szferolitok. A szferolit kialakulása fibrilláris rendeződés eredménye. A fibrillák a középponti gócból radiális irányba tovaterjedve alakítják ki a szferolitot. Lassú növekedésnél a fibrillák vastagok, így megfigyelhetők mikroszkóppal.

2.2.6. A rendezett szerkezet megszűnése, az olvadási tartomány

Olvadás csak olyan polimerekben jelentkezik, amelyek részlegesen kristályosak, vagyis a makromolekulák legalább részben rendezetten helyezkednek el bennük. Az olvadáspont (T_m) az a hőmérséklet, ahol a szilárd polimer folyékonnyá válik. Kismolekulájú szilárd testek átalakulása nagyon gyorsan bekövetkezik, amikor az anyag hőmérséklete eléri az olvadáspontot. Az ilyen átalakulást a termodinamikában elsőrendű fázisátmenetnek nevezik. Hasonló átmenet nyilvánvalóan jelen van a részlegesen kristályos polimerekben is, de tekintettel arra, hogy az olvadáspontot számos paraméter befolyásolja (elsősorban a kristályos fázisok mérete és rendezettsége), nem lehet egy éles olvadáspontot kijelölni. Tekintett arra, hogy a molekulák és a kristályok mérete bizonyos eloszlást mutat, és a kristályhibák is sokfélék lehetnek, inkább olvadási tartományról, mint olvadáspontról lehet beszélni, amely a polimer jellegzetességeitől függően szűkebb vagy szélesebb lehet. A polimerek esetén szokásos anyagi jellemzőként egy úgynevezett termodinamikai vagy egyensúlyi olvadáspontot definiálni. Ennek meghatározása extrapolációs módszerrel történik. (Gibbs–Thomson-közelítés [10], vagy a Hoffman–Weeks módszer[11]).

2.3. A fázisátalakulások kalorimetriás vizsgálata

2.3.1. Az üvegesedési tartomány

Egy bizonyos hőmérséklet alatt, a polimermátrix elemei nem rendelkeznek megfelelő mennyiségű energiával, hogy átrendeződjenek, vagy forogjanak. Ilyenkor a polimer törékeny. Ahogyan melegítjük a mintánkat lassú növekedés figyelhető meg a polimer rugalmasságában és hajlékonyságában. Ezzel együtt a hőkapacitás is növekszik, mivel a láncoknak további mozgásszabadságra van szükségük, így megfigyelhetünk egy lépcsőt a DSC görbénkben, ami nem jár hőváltozással csak a fajlagos hőkapacitás (ΔC_p) megváltozásával.

Az üvegesedés másodrendű fázisátalakulás, melynek során a kezdetben szilárd és merev anyag a hőmérséklet emelkedés hatására rugalmas és gumiszerű (ún. gumielsztikus állapotba) kerül, miközben megindul a mikro Brown-mozgás. A gyakorlatban, különösen a polimer kompozitok esetében ez nem egy diszkrét hőmérsékletet jelent, hanem egy-egy hőmérséklet tartományt. Az üvegesedési átmenet hőmérséklet tartományát három jellegzetes ponttal szoktuk jellemezni, a kezdeti, a befejezési, illetve a tényleges üvegesedési hőmérséklettel, melynek a $T(1/2\Delta C_p)(midpoint)$ hőmérséklet fogadható el. Mind az üvegesedési tartományra jellemző hőmérsékletek, mind pedig a hőkapacitás változás (ΔC_p) erősen függenek a kísérleti

körülményektől (felfűtési sebesség, bemért mennyiség stb.) Mint azt az ezzel kapcsolatos kísérleti eredmények is igazolják, a DSC görbe alakjából következtetni lehet a vizsgált minta előéletére is [12, 13]. A kísérleti körülményeket mindig pontosan rögzítenünk kell, mivel növelve a fűtési, illetve hűtési sebességet változik a T_g hőmérséklete [14-16].

2.3.2. A hidegkristályosodás vizsgálata

A hidegkristályosodás egy elsőrendű fázisátalakulás, mely a polimerek DSC vizsgálata során egy exoterm csúcsként jelentkezik. A görbe csúcshőmérsékletét tekintjük a hideg kristályosodás hőmérsékletének (T_{cc}), a görbe alatti terület pedig, melyet integrálással kaphatunk meg, a fázisátmenetet kísérő hőváltozással egyezik meg (ΔH_{cc}). Ezen értékek eltérhetnek különböző felfűtési sebességek, vagy azonos bázisú, de eltérő mennyiségű segédanyagot tartalmazó polimer kompozitok esetén [17]. Az ilyen kompozitok hidegkristályosodásának vizsgálata a kompozitok ipari felhasználásának növekedésével kerültek előtérbe, mivel a kristályosodás kinetikájának feltérképezése segíthet az erősebb és ellenállóbb polimer mátrixok és segédanyagok kifejlesztésében, illetve az optimális összetétel meghatározásában [18].

2.3.3. A kristályosodási kinetika vizsgálata

A polimer kompozitok kristályosodási folyamatának kinetikai leírása nagy jelentőséggel bír. A polimerek kinetikai tulajdonságai nagymértékben függenek az előállításának körülményeitől. A kinetikai modellezés fontos szerepet játszik analitikai módszerekben, továbbá gyártási eljárások tervezésében.

A szilárdfázisbeli átalakulások nagyon gyakran egy egylépéses kinetikai egyenleten alapulnak, melyet a 7. egyenlet szemléltet:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (7)$$

ahol $k(T)$ a sebességi állandó, t az idő, T a hőmérséklet, α pedig az amorf fázisból a kristályos fázisba való átalakulás mértéke, $f(\alpha)$ a folyamat mechanizmusához illő reakció modell. A reakciósebességi állandó explicit hőmérsékletfüggését kapjuk, ha a $k(T)$ -t a 8. összefüggésben szereplő Arrhenius egyenlettel helyettesítjük:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

ahol A (preexponenciális tényező), E (aktiválási energia) az Arrhenius-paraméterek, és R az egyetemes gázállandó. Anizoterm körülmények esetén a $d\alpha/dt$ a 8. egyenletben $\beta(d\alpha/dT)$ -ként írható, ahol $\beta(=dT/dt)$ a felfűtési sebességet jelenti. A kinetikai folyamat előrehaladtának mértéke ($d\alpha/dt$) arányos a mintatömeggel normált specifikus hőárammal ($\varphi=[W/g]$), ahogy azt a 9. egyenlet is mutatja:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\varphi}{\Delta H_c} \quad (9)$$

ahol ΔH_c megfelel a kristályosodási folyamat teljes entalpiaváltozásának. Az átalakulás mértéke (α) megkapható adott hőmérséklet értékig számolt csúcs alatti terület és a teljes csúcs alatti terület hányadosaként.

A kristályosodási kinetika rendszerint a *Johnson-Mehl-Avrami (JMA)* által létrehozott standard nukleáció-növekedés modellel írható le. Ez a modell a konverzió mértékének (α) időfüggését fejezi ki, melyet a 10. egyenlet szemléltet:

$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (10)$$

ahol k a kristályképződés sebességét kifejező *Avrami-állandó*. Ez a konstans függvénye a hőmérsékletnek, a nukleáció gyakoriságának és a kristálynövekedés mértékének. A kitevőben lévő n az *Avrami-exponens*, ami a nukleáció gyakoriságát és/vagy a kristálynövekedés morfológiáját tükrözi. Meg kell jegyezni, hogy k és n konstansok egy adott kristályosodási állapot mellett specifikusak a kristályosodási morfológiára, valamint a nukleáció típusára, és az eredeti feltevés szerint az n *Avrami* kitevő értéke 1 és 4 közötti egész szám. Azt is figyelembe kell venni, hogy az anizoterm kristályosodás esetén a k és n paraméterek az izoterm kristályosodástól eltérő fizikai jelentéssel bírnak, mert anizoterm esetben a hőmérséklet azonnal változik. Ebben az esetben k és n két, a mért adatokra illeszthető paraméter, de a 10. összefüggés használata továbbra is érvényes az anizoterm kristályosodás kinetikájára. Az *Avrami* sebességi egyenletet, melyet a 11. összefüggés szemléltet a 10. egyenlet idő szerinti differenciálásával kaphatjuk:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kn(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \quad (11)$$

Ezt az összefüggést gyakran *JMA* egyenletnek is nevezik, mely rendszerint megfelel a termikus kristályosodás formai leírására. Ki kell hangsúlyozni azonban, hogy a *JMA* egyenlet a következő feltételek mellett érvényes:

- izoterm kristályosodási körülmények,

- a növekvő kristályok alacsony anizotrópiája,
- a diszperz másod fázisú részekben a homogén vagy heterogén nukleáció véletlenszerű,
- az új fázis növekedési sebessége hőmérséklet szabályozott és független az időtől

Henderson bebizonyította, hogy ha a teljes nukleációs folyamat az átalakulás kezdeti szakaszában megy végbe és utána elhanyagolhatóvá válik, akkor a *JMA* egyenlet kiterjeszthető anizoterm körülményekre is. A kristályosodás sebessége csak hőmérsékletszabályozott, és független a termikus előélettől. Habár a *JMA* egyenlet alkalmazhatóságának feltételei jól ismertek, a gyakorlatban nem olyan könnyű belátni, hogy ezek a feltételek teljesítettek vagy sem. Számos módszer került kidolgozásra a *JMA* modell alkalmazhatóságának ellenőrzésére, ezek közül két módszer alkalmazása terjedt el széleskörűen. A legnépszerűbb vizsgálati módszer az anizoterm adatok ellenőrzésére, az *Avrami* függvény linearitásának vizsgálata. *Matusita* tett először javaslatot a *JMA* egyenlet kiterjesztésére anizoterm esetre [19], a 12. egyenlettel:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -n \ln(\beta) - 1,052m \frac{E_{cc}}{RT} + konstans \quad (12)$$

ahol α a kristályosodott frakció mennyisége (az átalakulás mértéke) adott hőmérsékletre, m és n pedig a nukleációs folyamattól és növekedési morfológiától függ. Itt n egyenlő $(m+1)$ -gyel edzett üveg esetén, göcök hiányában, és n egyenlő m -mel jelentős számú göcot tartalmazó üveg esetén. Továbbá $m = 3$ a kristály részecskék háromdimenziós növekedése esetén, $m = 2$ -vel két dimenziós, és $m=1$ egy dimenziós növekedés esetén. Az $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ -t a hőmérséklet reciprokának $(1/T)$ függvényében ábrázolva egyenesnek kell lennie. Mindazonáltal ismeretes, hogy általában egy kettős logaritmus kevésbé érzékeny apró változásokra az argumentumában, tehát továbbra is linearitás várható abban az esetben is, ha a *JMA* modell feltételei nem kielégítettek.

Egy másik ellenőrzési módszere a *JMA* modell alkalmazhatóságának az $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvények tulajdonságai. Figyelembe véve az 7-9. egyenleteket, a *JMA* modell kinetikus egyenlete a 13. összefüggésben leírt alakban adható meg:

$$\varphi = \Delta H_c A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (13)$$

ahol $f(\alpha)$ függvény egy algebrai kifejezése a *JMA* modellnek, amit a 14. egyenlet szemléltet:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n} \quad (14)$$

Az $f(\alpha)$ függvény invariáns figyelembe véve az anizoterm körülmények, mintatömegtől és a fűtési sebességtől való függését. Malek megmutatta [20, 21], hogy a $\varphi(t)$ és $\varphi(T)$ függvények arányosak az $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvényekkel, amelyeket a DSC görbe 15. és 16. összefüggésekben szemléltetett egyszerű transzformációjával kapjuk, anizoterm körülmények között:

$$y(\alpha) = \varphi \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right) \quad (15)$$

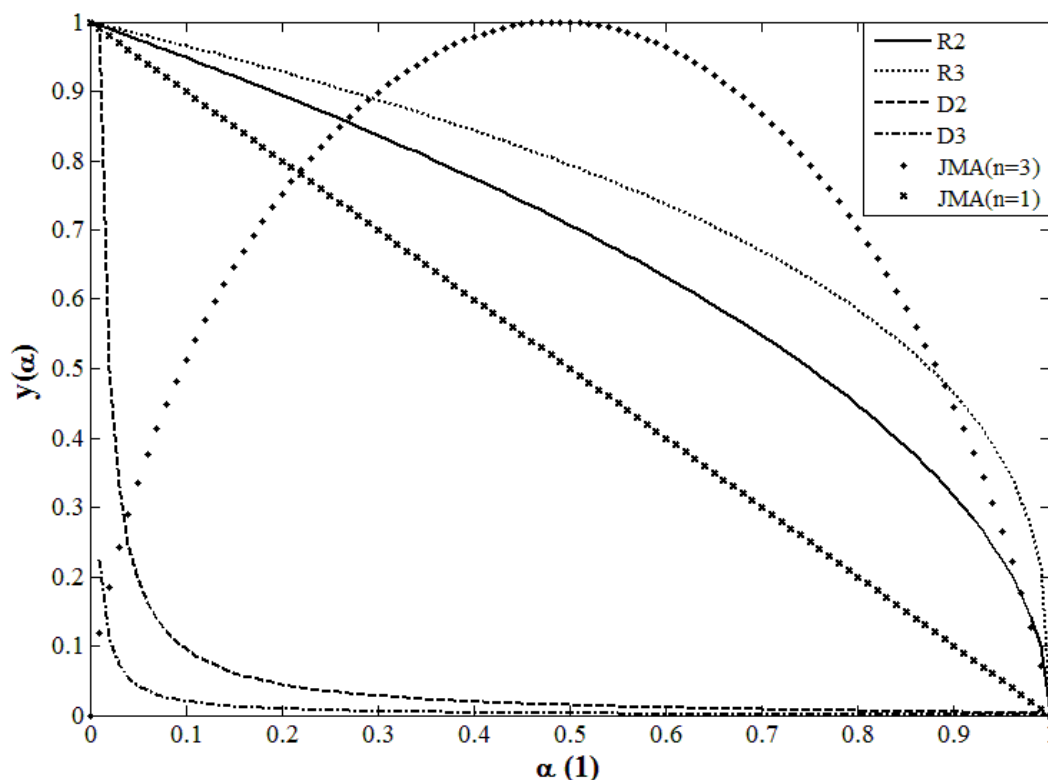
$$z(\alpha) = \varphi T^2 \quad (16)$$

Gyakorlati okokból a $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvényeket normáljuk a 0-1 tartományra. Az bemutatott $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvények maximumát α_M és a_p^∞ -vel definiálták. A $z(\alpha)$ függvény maximuma (a_p^∞) a JMA modell esetében konstans ($a_p^\infty = 0,632$) és karakterisztikus a függvény jelleggörbéje is [17].

Az $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvények segítségével meghatározhatjuk az adott kristályosodási folyamat kinetikájára felírható modellt. Az alapvető kinetikai modelleket és azokat leíró modellegyenleteket az 1. táblázat tartalmazza és a 3. ábra szemlélteti.

Modell	Jelölés	$f(\alpha)$
Johnson-Mehl-Avrami	JMA(n)	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$
2D-reakció	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$
3D-reakció	R3	$(1-\alpha)^{1/3}$
2D-diffúzió	D2	$1/[- \ln(1-\alpha)]$
Jander egyenlet	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{2/3}]$
Ginstling-Brounshtein	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$

1. táblázat: A leggyakoribb kristályosodási modellek[20]



3. ábra: Az $y(\alpha)$ függvény jellemző alakja a különböző kristályosodási modellekre [20]

2.3.4. Az olvadási tartomány vizsgálata

A részben kristályos polimerek kalorimetriás vizsgálata során a kristályosodási átmenetet követően a magasabb hőmérséklet tartományban végbemegy egy elsőrendű fázisátalakulás, mely során a kialakult kristályszerkezet ismét teljes mértékben amorffá alakul. Ez az átalakulás a polimerek olvadása, amely a DSC görbén egy endoterm csúcsként jelentkezik. A görbe kiértékelése során a csúcs alatti terület a minta olvadása során bekövetkezett entalpiaváltozással arányos. a csúcs legmagasabb pontjához tartozó hőmérsékleti érték információt ad a polimer olvadási hőmérsékletéről, de ez nem azonos az egyensúlyi olvadásponttal, mivel értéke nagyban függ a vizsgálati körülményektől és a minta előéletétől.

A polimerben jelen lévő kristály szerkezet mértékének megadására általánosan használt mutató szám a kristályossági fok. Ez arról ad információt, hogy az átkristályosodást megelőzően milyen mértékben volt kristályos szerkezetű a vizsgált minta. Az olvadás során a teljes kristályszerkezet amorffá alakul, így az átalakulást követő hőváltozás és a kristályosodás során felszabadult hő értékének a különbsége megadja, hogy a kristályosodás előtt jelen volt kristályszerkezet olvadásához mennyi energia szükséges. Ez alapján a százalékban megadott kristályossági fok az 17. egyenlet alapján számolható

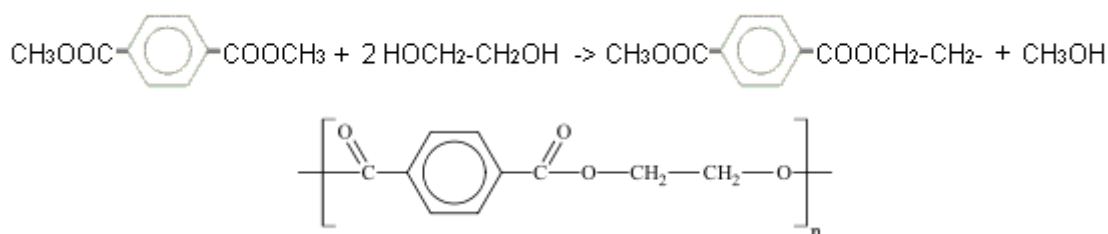
$$\text{Kristályossági fok(\%)} = \frac{\Delta H_{\text{olvadás}} - \Delta H_{\text{kristályosodás}}}{140 \text{ kJ/mol}} \cdot 100 \quad (17)$$

A számlálóban szereplő értékek a megfelelő átalakuláshoz tartozó entalpiaváltozások értéke. A nevezőben lévő érték a 100%-os PET olvadáshőjére vonatkozó irodalmi adat.

2.4. A vizsgálati minta

2.4.1. Poli(etilén-tereftalát)

A poli(etilén-tereftalát) napjaink talán legnépszerűbb és legelterjedtebb hőre lágyuló telített poliésztere, amelyet tereftálsav és etilén-glikol polikondenzációs reakciójával állítanak elő. A reakció egyenletét és a monomer képletét a 4. ábra szemlélteti.



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

A polimerizációfokot és ezzel együtt a molekulatömeget változó hőmérsékleten és nyomáson lehet növelni. A legnagyobb követelményeknek eleget tevő PET típusokat, például a palackgyártásra is alkalmas fajtákat ún. szilárd fázisú polimerizációval állítják elő. A PET feldolgozásához különböző módszereket használnak: extrúziót, fröccsöntést és fűvást. Az extrúzió belül alkalmaznak szálhúzást, lemezextrúziót, habosított extrúziót. A fröccsöntött PET komoly hibája, hogy a gyors hűlése miatt nincs idő a kristályosodásra. Ezt utólagos hőkezeléssel, vagy gócképzők hozzáadásával próbálják javítani.

Szemikristályos változata kedvező tulajdonságai miatt a műszeripar és a gépipar fontos alapanyaga. Ilyen kedvező tulajdonságai közé tartozik a nagy mechanikai szilárdság, a jó mérettartás és a folyási ellenállás és az alacsony és állandó csúszó súrlódási tényező. Élelmiszeriparban a nagyfokú mérettartása, elhanyagolhatóan kis vízfelvétele, de főleg fiziológiai semlegessége miatt kedvelt alapanyag. Többek között palackokat, zacskókat gyártanak belőle, de nagy kopásállósága miatt a műszaki életben is nagy szerep jut neki. A PET jellemző fizikai tulajdonságai a 2. táblázatban láthatóak.

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

2. táblázat: A PET jellemző fizikai tulajdonságai

A PET műanyagok kristályossági tulajdonságait az utólagos hőkezelés mellett segédanyagokkal is elősegíthetik. Ilyen segédanyag lehet a napjainkban nagy népszerűségnek örvendő szén nanocső kompozitképző anyag.[22]

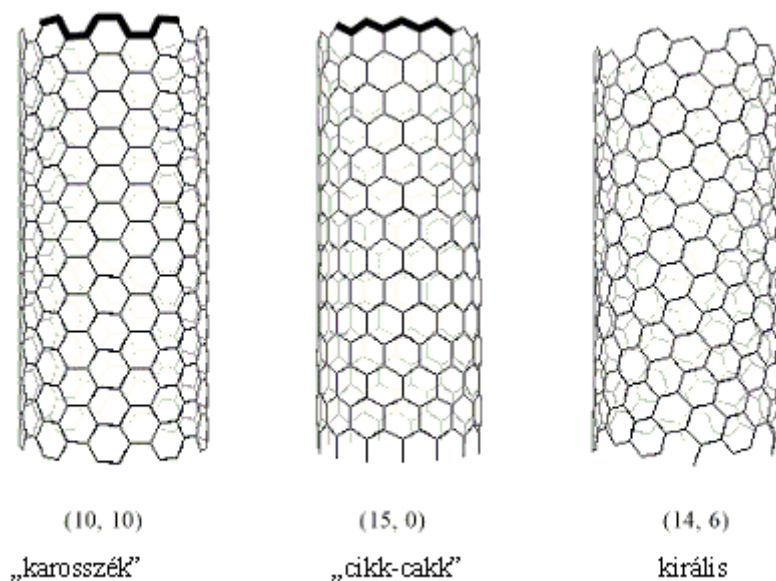
2.4.2. A szén nanocső

A szénnek, mint kémiai elemnek háromféle allotróp módosulata ismert: a grafit, a gyémánt és a fullerén. Míg a grafit és a gyémánt régóta jól ismert szerkezettel rendelkeznek, addig a fullerén szerkezetét és tulajdonságait csak néhány éve vizsgálják részletesebben. A gyémánt és a grafit allotróp módosulatának fizikai tulajdonságai jelentősen eltérnek egymástól annak ellenére, hogy mindkettőjüket tisztán szénatomok építik fel. A különbség oka a szénatomok közötti kötés jellegéből, pontosabban a négy vegyértékelektron hibridizációjának a típusából származik, amely a gyémánt esetében tetraéderes, míg a grafit esetében réteges szerkezetet eredményez. A rétegek, közöttük lévő gyenge kötések következtében, könnyen elcsúsznak egymáson, így a grafit kitűnő kenőanyag, illetve írni is ezért tudunk a ceruzával, ugyanis írás közben grafit síkok válnak le és tapadnak elektrosztatikusan a papírhoz. A nanoszerkezetek története 1985-ben kezdődött a szén harmadik allotróp módosulatának, a fullerénnek (C60) felfedezésével. A fullerének családjába tartozó szerkezetek meghatározott, páros számú

szénatomból álló molekulák, melyeket kizárólag öt- és hattagú gyűrűk építenek fel. A fullerének felfedezéseért 1996-ban Curl, Kroto és Smalley kémiai Nobel-díjat kaptak [9]. Mindez a nanotechnológia, illetve ezzel együtt az analitika gyors fejlődése révén vált elérhetővé. Ilyen fejlődés elsősorban az elektronmikroszkóp, illetve a pásztázó tűszondás mikroszkópok (pásztázó alagútmikroszkóp = scanning tunneling microscope = STM, pásztázó atomerő mikroszkóp = atomic force microscope = AFM). Szén nanocsöveket először fullerének előállításakor figyeltek meg, 1991-ben. Az ívkioldódás elpárologtatáshoz használt grafitrúd felületén keletkezett kormot vizsgálták elektronmikroszkóppal. A felvételeken koncentrikusan egymásba ágyazott csöveket lehetett látni, amelyek száma esetenként a tízet is meghaladta. Az ilyen többfalú szén nanocsövek külső átmérője 2 és 20 nm közé esik, a szomszédos falak közötti távolság pedig annyi, amennyi a grafit párhuzamos rétegei közötti van der Waals-távolság [23]. Ezek a szerkezetek rendkívüli tulajdonságokkal bírnak, többek között páratlan rugalmasság, hajlékonyság, szakítószilárdság és hőstabilitás. A szén nanocsövek két nagy csoportja az egyfalú és a többfalú nanocsövek. A ma ismert anyagok közül az egyfalú szén nanocsövek rendelkeznek a legnagyobb szilárdsággal. Ez annak köszönhető, hogy a nanocsövek C-C kötése erősebbek, mint a gyémántban megtalálhatóak. A nanocső hengeres részét úgy kell elképzelni, mint egy grafitsíkból felcsavarással származtatható, hatszögekbe rendeződött sp^2 hibridállapotú szénatomokból álló hengert. A nanocsövek különböző fajtákba rendeződnek attól függően, hogy melyik két szénatom kerül fedésbe: karosszék, cikcakk és királis típusok. Annyiféle egyfalú szén nanocső létezik, ahányféleképpen képzeletben kivághatunk és hengerré hajthatunk egy téglalap alakú csíkot egy síkbeli hatszöges rácsból. Ezt a feltekerési- vagy kiralitási vektorral szokás jellemezni, ami egy feltekerés után fedésbe kerülő szénatompárt összekötő vektor az eredeti hatszöges rácson. Bármely egyfalú szén nanocső egyértelműen megadható két egész számmal, az (n, m) kiralitási indexekkel, ami a kiralitási vektornak a hatszöges rács két primitív vektorára vonatkozó komponense.

- Karosszék ($n = m$): A cső hossz tengelye ilyenkor merőleges a szén-szén kötések egy részére.
- Cikcakk ($n = 0$ vagy $m = 0$): A nanocső hossz tengelye ilyenkor párhuzamos a szén-szén kötések egy részével.
- Királis ($n \neq m \neq 0$): Az összes egyéb fajta cső, nincs tükrösík. A királis csövek esetében a cső tengelye és a hozzá legközelebbes szén-szén kötés 0° és 30° közötti szöget zár be.[23]

A különböző szén nanocső típusokat az 5. ábra szemlélteti.



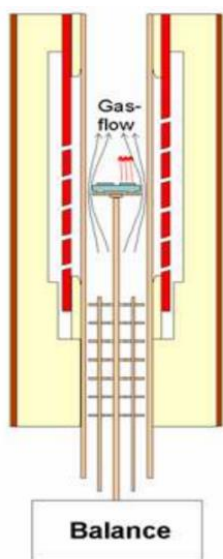
5. ábra: A szén nanocsövek szerkezete [24]

3. Kísérleti rész

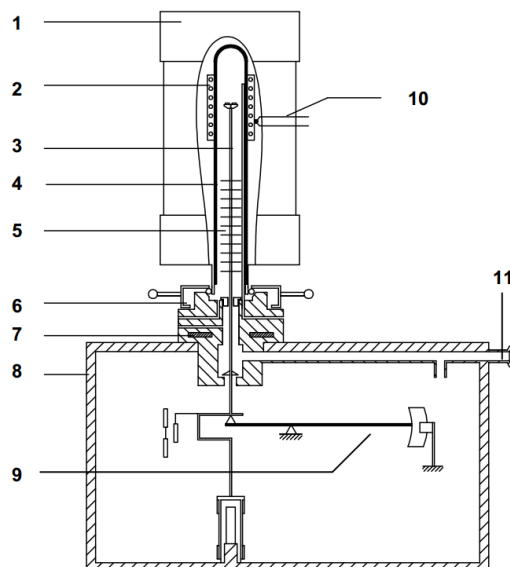
3.1. A kísérletek során alkalmazott mérőberendezés leírása

Magyarországon egyedül állóan, a Pannon Egyetem Mérnöki Karának Fizikai Kémiai tanszékén található meg a *NETZSCH STA 409 CD* típusú termoanalitikai berendezés, amely alkalmas differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC), termogravimetriás (TG) és differenciális termoanalitikai (DTA) mérések elvégzésére. A berendezés részét képezi egy tömeg-spektrométeres detektor. Ez egy *interstage*-en keresztül kapcsolódik a termoanalitikai készülékhez és így lehetővé teszi a magas hőmérsékleten (akár 1450 °C-on) képződő bomlási gázok összetételének elemzését.

Az *STA 409 CD* készülék kemencéjében a mintatartó függőleges helyzetű, melynek tetején helyezhető el a mintatartó és a referencia cella. (8. ábra) Ez a konstrukció, a vertikálisan felfele áramló védő és tisztító gázok (Ar) alkalmazása mellett lehetővé teszi a termo-mérleg teljes digitális egyensúlyát, és optimális körülményeket nyújt egy tömegspektrométeres kapcsolathoz, amellyel a felfele áramló bomlási gázok analízise elvégezhető. A gázokkal érintkező mintatartók és a tömítések anyagai széles körből választhatóak, ezért a mérések akár korrozív atmoszférában is elvégezhetőek. A termo-mérleg és a kemence felépítését a 6. és a 7. ábra szemlélteti.



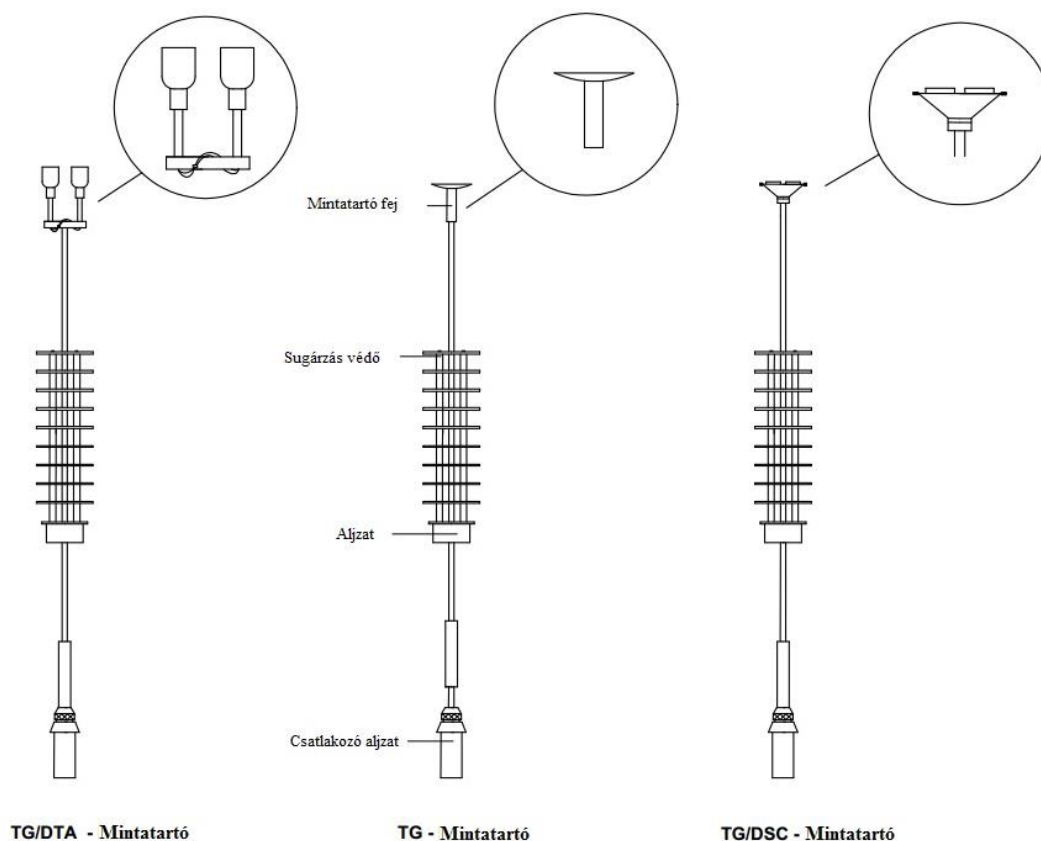
ábra: A mintatartó elhelyezkedése a kemence-térben



- | | |
|------------------------|---|
| 1. kemence | 7. hőszigetelés |
| 2. fűtőelem | 8. mérlegház |
| 3. mintatartó rendszer | 9. analitikai mérleg |
| 4. védőcső | 10. szabályzó termoelem |
| 5. sugárzás védő | 11. kapcsolódás az evakuáló rendszerhez |
| 6. rögzítő zár | |

7. ábra: A termo-mérleg és a kemence felépítése

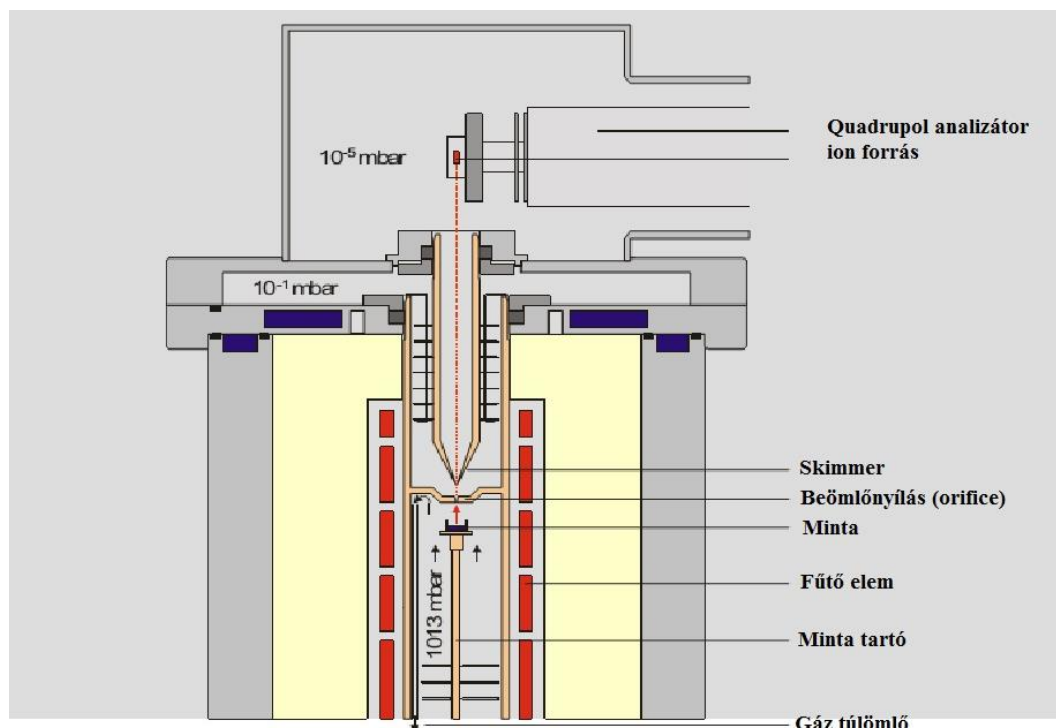
Az egyes, STA mintatartók lehetővé teszik a minta- és a referenciacella hőmérsékletének (DTA), illetve a közöttük indukálódott hőáram különbség közvetlen mérését (DSC). A készülék alkalmas párhuzamosan elvégezhető TG-DSC, illetve TG-DTA mérésekre, az egyes mintatartók egyszerűen és gyorsan kicserélhetőek a mérések között. Ezek sematikus rajzát a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra: A készülékhez tartozó mintatartók

A készülék egy *SKIMMER* *interstage* rendszeren keresztül kapcsolódik a *QMS 403/5* típusú tömeg-spektrométerhez, mely lehetővé teszi a legrövidebb úton történő gáz átvitelt a két berendezés között.

A *SKIMMER* összegyűjti a kemence felől, egy hordó alakú jet-en keresztül érkező molekulákat és egy divergens fúvókán keresztül a *QMS* ionforrása felé továbbítja azokat. A *SKIMMER* nyílása mögött, a vivőgáz nyomásának atmoszférakusról magas vákuumra történő lecsökkentése két lépcsőben történik, kevesebb, mint 20 mm távolságon. Minden komponens a minta hőmérsékletére van felfűtve, így a vivőgázból nem kondenzál le semmi, elkerülve a mérési hibát, illetve a készülék szennyeződését, akár 1450 °C-os mérési hőmérséklet mellett is. A tömeg/töltés arány detektálása egy quadrupole tömegspektrométerrel történik 512 tömegegység határral, mely határ opcionálisan akár 1024 tömegegységig is kitolható. Az *interstage* sematikus rajzát a 9. ábra szemlélteti.



9. ábra: A kemencét és a tömegspektrométert összekötő interstage rendszer sematikus rajza

A berendezés fontosabb specifikációit a következő felsorolás adja meg:

Mérési hőmérséklet tartomány 24 °C -1450 °C

Termogravimetria:

Érzékenység max. 1 digit/1,25 µg

Mérési tartomány 5-500 mg

Kalorimetria

Érzékenység Az alkalmazott mintatartótól függ

Mérési tartomány 500-5000 µV

Felfűtési sebesség 0,1-40 °C/min

Mérési atmoszféra Ar

Vivőgáz áramlási sebessége 0-100 ml/min

Alkalmazható vákuum ~10⁻⁴ mbar

Tömegspektrométer

Tömeg tartomány 1-512/1024 amu

Felbontás	0,5 amu
Állítható ionizációs energia	25-100 eV
Mérési mód	• scan, • scan - oszlop diagram • diszkrét tömeg/töltés arány szerint
Detektálási korlát	100 ppb

A Pannon Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék Termodinamikai Kutató és Oktató Laboratóriumában összeállított termoanalitikai berendezés az 10. ábrán látható.



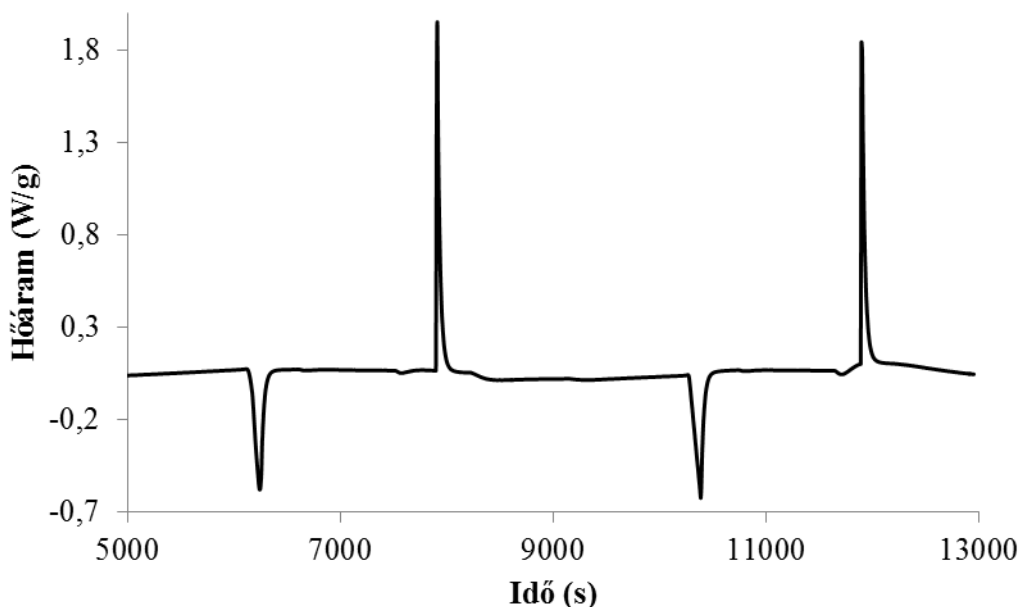
10. ábra: NETZSCH STA 409 CD + QMS 403/5 tömeg-spektrométer, SKIMMER kapcsolódással

3.2. NETZSCH STA 409 CD készülék működési elve

A kaloriméter működésének alapja a *Calvet*-elv, azaz a hőáram különbség mérése. Amikor a cellákban hőfejlődéssel járó folyamatok játszódnak le, Q hőáram jön létre a cella és a kaloriméter közötti hőmérséklet különbségek hatására. Az egyes termoelemeken a hőáram hatására feszültségkülönbség alakul ki. A teljes feszültségkülönbséget ezek összege adja meg. A hőáram és a mért feszültség közötti arányosságot a készülék kalibrálásával határozhatjuk meg. Ezt különböző, ismert olvadáspontú fémek felhasználásával végezhetjük el, mivel olvadáspontjuk hőmérséklet értéke, és az olvadás során fellépő entalpiaváltozás, jól definiálható. A megfelelő tisztaságú fémrel elvégzett kalorimetriás mérés során kapott DSC

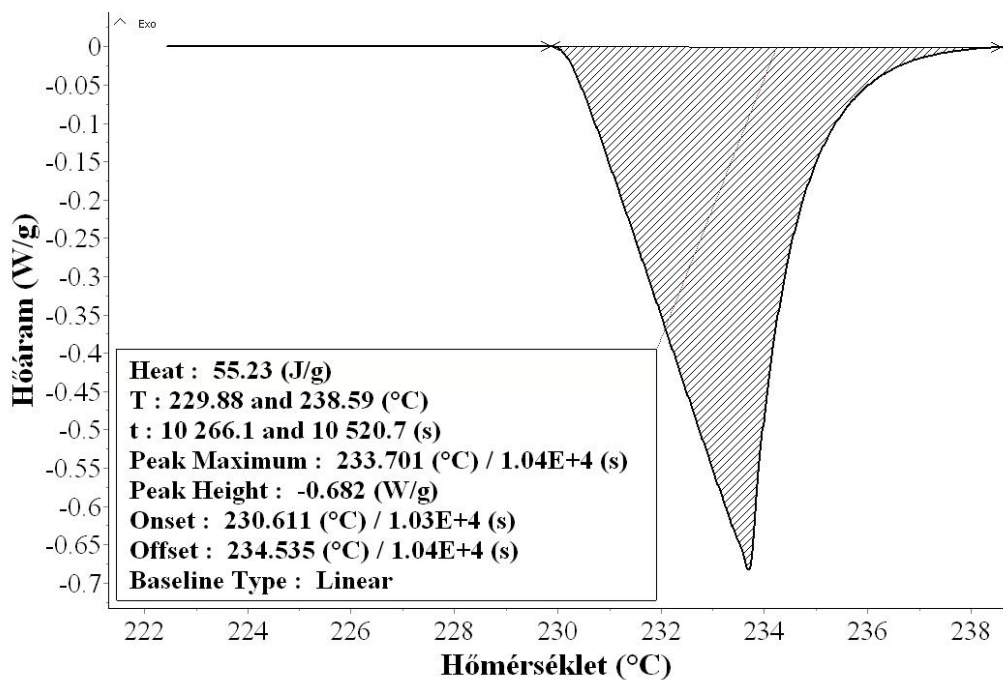
görbe oladási tartományának csúcshőmérséklete megegyezik az adott fém olvadáspontjával, a csúc alatti terület pedig arányos az olvadáshővel, amely értékek az irodalomból visszakereshetőek.

A kalibráció során azonos kísérleti paramétereket alkalmaztam, mint a később elvégzett kísérletek során. A mintát analitikai mérlegen bemértem a mintatartóba, majd a kaloriméterben az éppen kalibrált felfűtési sebességgel felfűtöttem az irodalomban megadott oladási hőmérséklet érték fölé 20 °C-kal. Mivel az első felfűtés esetén a mért adatok még függenek a minta előéletétől, illetve a szerkezetében található feszültségektől, ezért a kalibráláshoz két felfűtési periódust alkalmaztam. Az első felfűtést követően 15 percen át izoterm körülmények között tartottam a mintát így érve el, hogy kialakuljon egy feszültségmentes, egyensúlyi helyzet. Ezt követően 5 K/perces sebességgel lehűtöttem a rendszert a minta oladási pontja alá 100 °C-kal. Itt szintén egy 15 perces izoterm szakaszt alkalmaztam, hogy legyen idő a termikus egyensúly beálltára. Ezután visszafűtöttem a mintát az oladási hőmérséklet fölé 20 °C-kal, és így már egy kalibrációra is alkalmas csúcsot kaptam. A 11. ábra az ön kalibrációs mérése során kapott DSC görbét szemlélteti, melyen jól látható a két lefelé mutató endoterm oladási csúcs.



11. ábra: Az önnel végzett 2 K/perces kalibrációs mérés DSC görbéje

A 12. ábrán látható, kiértékelt második oladási csúcs ezek alapján már jól alkalmazható kalibrációs célra. A csúcs legalacsonyabb pontjához tartozó hőmérséklet érték megegyezik a minta olvadáspontjával, a csúcs alatti terület, melyet integrálással kaptam, pedig arányos az olvadás közben bekövetkezett hőváltozással.



12. ábra: Az ónnal végzett 2 K/perces felfűtési sebességű kalibrációs mérés kiértékelt olvadási csúcsa

A pontos kalibrációhoz legalább 5 minta olvadási pontjára és csúcs alatti területére van szükség. A 3. táblázat a 2 K/perces felfűtési sebességre történő kalibráláshoz használt fémekre jellemző irodalmi és a mérése során kapott olvadáspont értékeket tartalmazza.

Minta	Irodalmi	Mért	Korrektúra	
	olvadáspont	olvadáspont	hőmérséklet	ΔT (°C)
	(°C)	(°C)	(°C)	
Indium	156,6	157,6	156,7	-1
Ón	231,9	233,7	231,7	-1,8
Cink	419,5	421,7	418	-2,2
Alumínium	660,3	665,3	661,8	-5
Ezüst	961,8	961,4	961,4	0,4

3. táblázat: A referencia fémek irodalmi és kísérleti olvadáspontjai és azok eltérése

A kapott eltérés hőmérsékletfüggvénye a 18. összefüggés segítségével írható le.

$$\text{Korrektúra} = 10^{-3} \cdot B_0 + 10^{-5} \cdot B_1 \cdot T_{\text{mért}} + 10^{-8} \cdot B_2 \cdot T_{\text{mért}}^2 \quad (18)$$

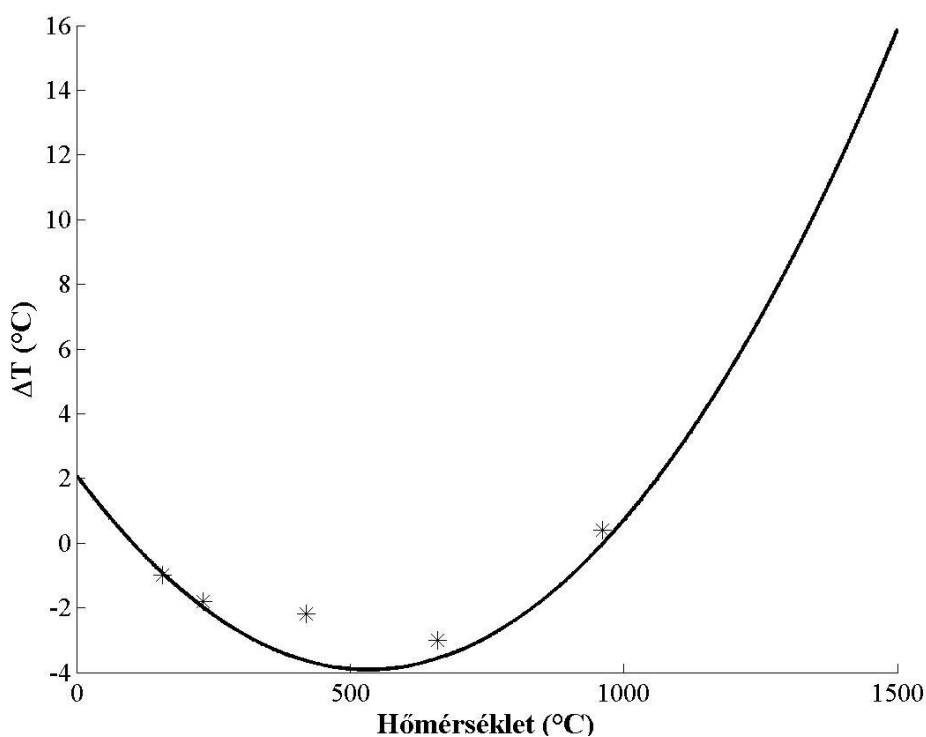
Az egyenletben szereplő paraméterek a kalibrációs mérések során kapott adatok felhasználásával, a készülék adatgyűjtő szoftverében szereplő, beépített minimumkereső

eljárás segítségével határozhatóak meg. A paraméterekre kapott értékeket a 4. táblázat tartalmazza.

Paraméter	Érték
B_0	2091,4
B_1	-2254,6
B_2	2116,3

4. táblázat: A korrekciós egyenletben szereplő paraméterek értékei

A kalibráció során mért és az irodalmi adatok közötti eltérést a hőmérséklet függvényében, valamint a kapott adatokra illesztett görbét a 13. ábra szemlélteti.



13. ábra: A hőmérséklet korrekció kalibrációs görbéje

A fémek olvadása során detektált tömeg fajlagos feszültség értékek időbeli integrálja arányos az adott hőmérsékleten fellépő entalpiaváltozással, amely lehetőséget ad a cellák között fellépő hőáram és a köztük mérhető feszültség különbség arányának a meghatározására. A kalibráció során alkalmazott fémek olvadáshőjének irodalmi értékét, a detektált jel integráljait és a kapott arányossági tényezőket a 5. táblázat tartalmazza.

Minta	Olvadáspont (°C)	Olvadáshő (J/g)	Csúcs alatti terület (μVs/mg)	Számolt érzékenység (μV/mW)
Indium	156,6	-28,6	-28,44	0,985
Ón	231,9	-60,5	-55,14	0,959
Bizmut	271,4	-53,1	-47,12	0,937
Cink	419,5	-107,5	-80,98	0,81
Aluminium	660,3	-397	-234,2	0,526

5. táblázat: A hőáramra történő kalibráció során kapott értékek

A hőáram és a feszültségkülönbség közötti arányosság hőmérsékletfüggését a 19. és a 20. összefüggések segítségével lehet felírni.

$$z(T) = \frac{T - P_0}{P_1} \quad (19)$$

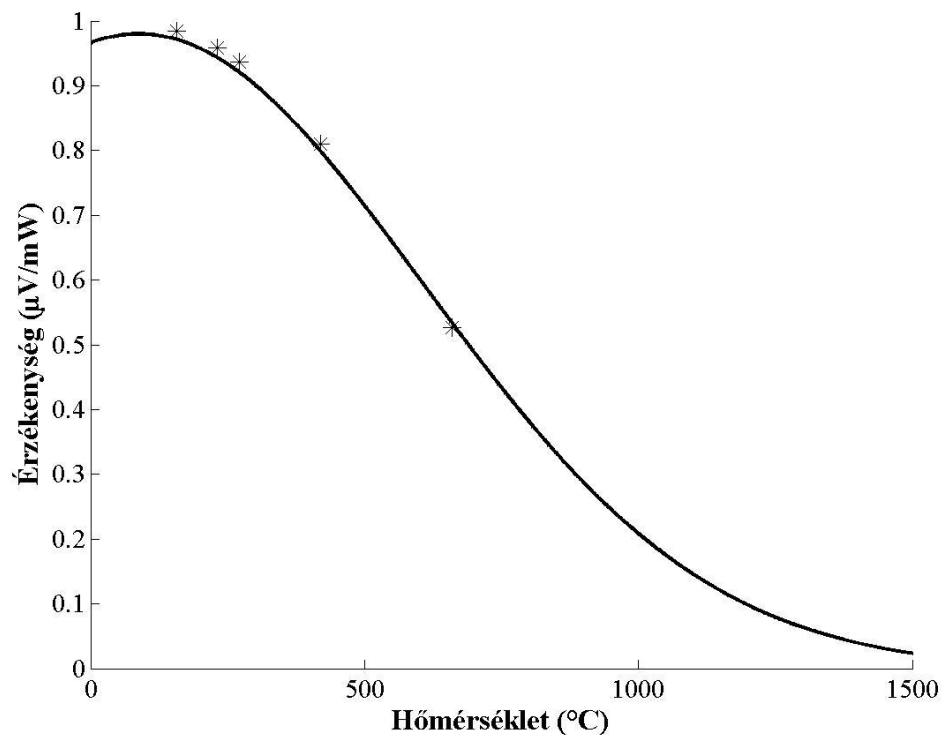
$$y(z) = (P_2 + P_3 \cdot z(T) + P_4 \cdot z(T)^2 + P_5 \cdot z(T)^3) \quad (20)$$

Az egyenletekben szereplő paraméterek szintén egy a szoftverbe beépített minimumkereső eljárás segítségével határozhatóak meg. Az illesztett paraméterek értékeit az 6. táblázat tartalmazza.

Paraméter	Érték
P ₀	156.0001
P ₁	740.5166
P ₂	0.97144
P ₃	-0.18233
P ₄	0
P ₅	0

6. táblázat: A hőáram kalibrációs egyenleteiben szereplő paraméterek

A hőáram és a feszültség különbség közötti arányosság hőmérsékletfüggését leíró kalibrációs görbét a 14. ábra szemlélteti.



14. ábra: A hőáram kalibrációs görbéje

Az egyes mérések során a megfelelő kalibrációs fájlt alkalmazva az adatgyűjtő program a detektált jelhez hozzárendeli a megfelelő hőáram értéket és a korrigált hőmérséklet értéket. A készülék az eddig ismertetett módon 2, 5; 10 és 20 K/perces felfűtési sebességre is kalibrálva lett.

3.3. A felhasznált minták

A méréseim során négy különböző összetételű polietilén-tereftalát bázisú, szén naoncsövet tartalmazó polimer kompozitot használtam. A minták összetételét a 7. táblázatban szereplő adatok ismertetik.

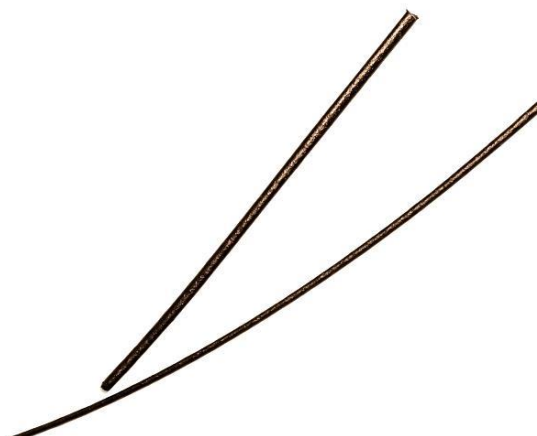
Minta	PET (%)	CNT (%)
1. minta	100	0
2. minta	98,6	1,4
3. minta	97,38	2,62
4. minta	95,12	4,88

7. táblázat: A felhasznált minták összetétele

Az egyes minták a 15-18. ábrákon láthatóak.



15. ábra: 1. minta



16. ábra: 2. minta



17. ábra: 3. minta



18. ábra: 4. minta

3.4. A mérések menete

A mérések elvégzése előtt analitikai mérlegen 10-40 mg mintát mértem be a készülék mintatartójába. Előzetes méréseim alapján tudtam, hogy a minták üvegesedési tartománya körülbelül 80 °C, a kristályosodási tartomány 120 °C, míg az olvadási tartomány 250 °C körül várható. A mérési programot egy 15 perces stand-by periódussal kezdtem, melyre a termikus egyensúlyi állapot elérése miatt volt szükség. Ezután az előzetes mérések alapján 24 °C-ról 300 °C-ig fűtöttem fel a mintát az éppen vizsgált felfűtési sebességgel. Ezt 300 °C-on egy izoterm szakasz követte, majd egy lehűtési szakasz, ami alatt a minta 20 K/perces sebességgel 24 °C-ra hűlt vissza. A készüléket STC (*Sample Temperature Controller*) üzemmódba állítottam a mérések elvégzéséhez, mivel így a vezérlés a minta hőmérsékletét használja a fűtés illetve a hűtés intenzitásának szabályozásánál visszacsatoló jelként.

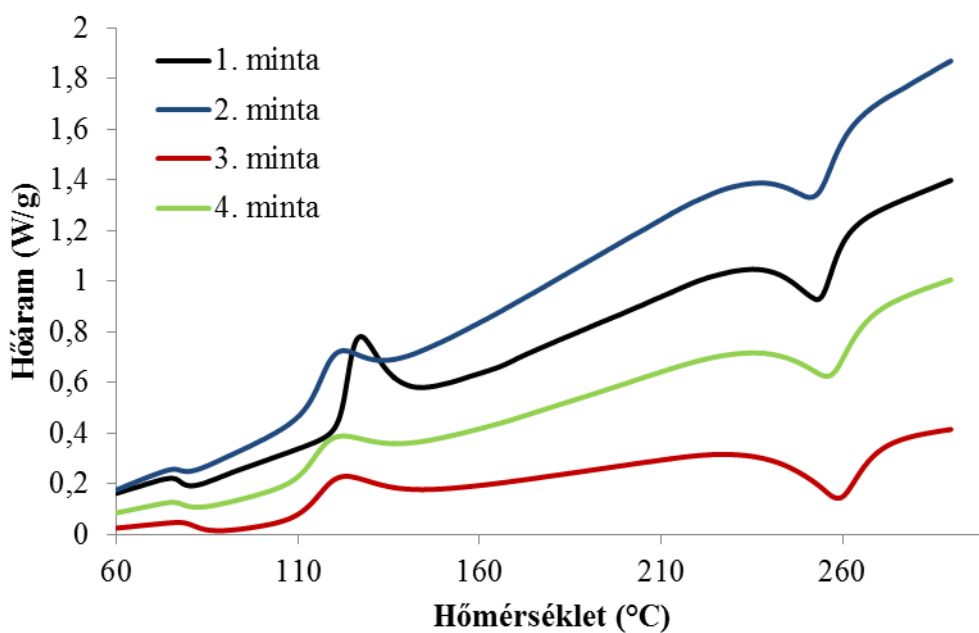
A mérés során kapott DSC görbék kiértékelésére a *Setaram Calisto Processing* nevű termoanalitikai kiértékelő szoftvert alkalmaztam. A kristályosodási kinetika leírásához és az egyes paraméterek számolásához *Microsoft Excel* és *MATLAB* számítógépes programokat alkalmaztam.

4. Eredmények értékelése

Az egyes minták esetén az üvegesedési, a kristályosodási és az olvadási tartományokra jellemző kalorikus értékeket 10 K/perces felfűtési sebesség mellett vizsgáltam. Az eredmények értékelésének első szakaszában ezen értékeket szemléltetem. A mérések során alkalmazott minták mennyiségét a 8. táblázat tartalmazza. A kapott DSC görbéket a 19. ábra szemlélteti.

Minta	Tömeg (mg)
1. minta	15,1
2. minta	13,9
3. minta	33,9
4. minta	25,8

8. táblázat: A mérések során alkalmazott minták tömege



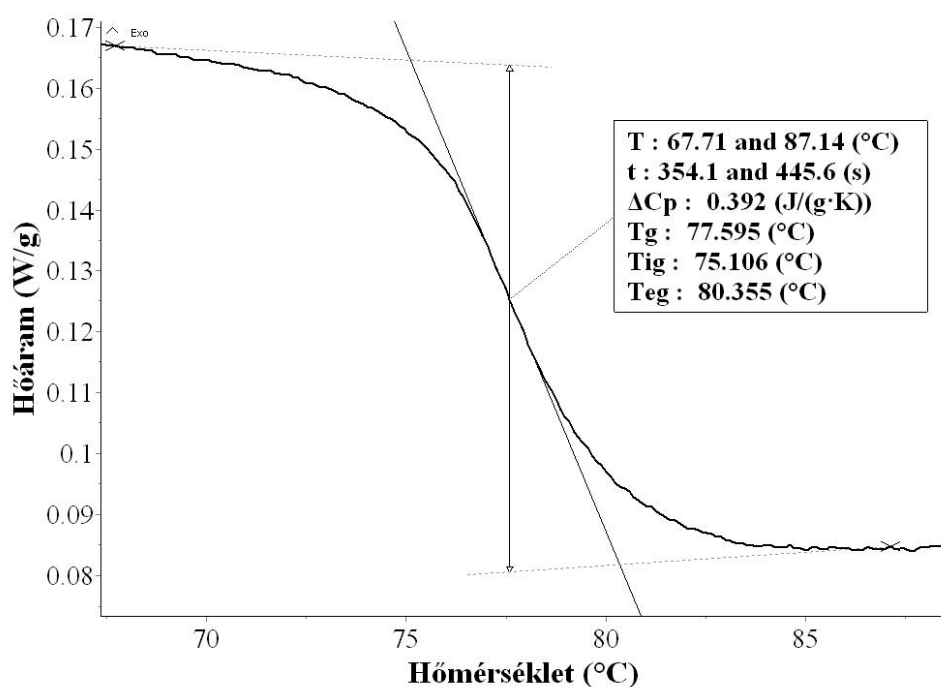
19. ábra: A minták DSC görbéi 10 K/perces felfűtés mellett

A fejezet második részében a minták kristályosodási kinetikájának leírását ismertetem.

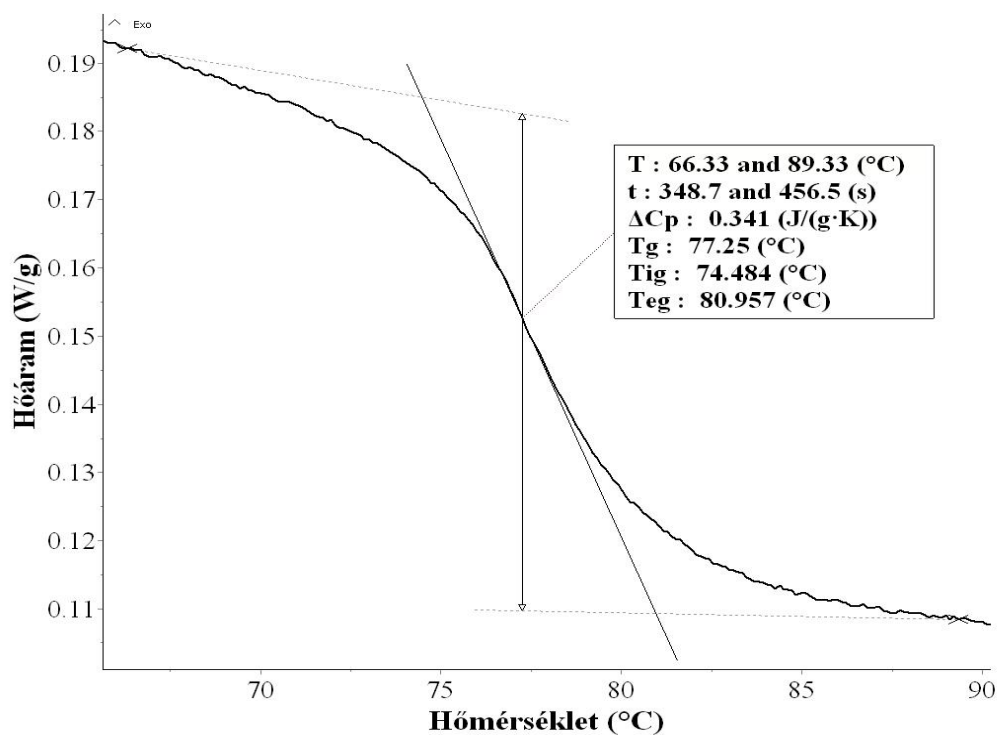
4.1. Az üvegesedési tartomány

A polietilén-tereftalátra jellemző, 70 és 80 °C közötti tartományban végbemenő üvegesedési átmenet a DSC görbéken egy lépcsőszerű alapvonal eltolódásként jelenik meg. Az átmenet paramétereinek meghatározására a *Setaram Calisto Processing* kiértékelő szoftverben található alkalmazást használtam, amely a hőkapacitás változást a kijelölt pontban az átmenet előtti és az átmenet utáni alapvonalakat tangenciálisan meghosszabbítva, a kettő közötti eltérésből számolta. Az üvegesedés hőmérsékletét az a hőmérséklet érték adja meg, ameddig a teljes hőkapacitás megváltozásának a fele bekövetkezett ($1/2 \Delta C_p$).

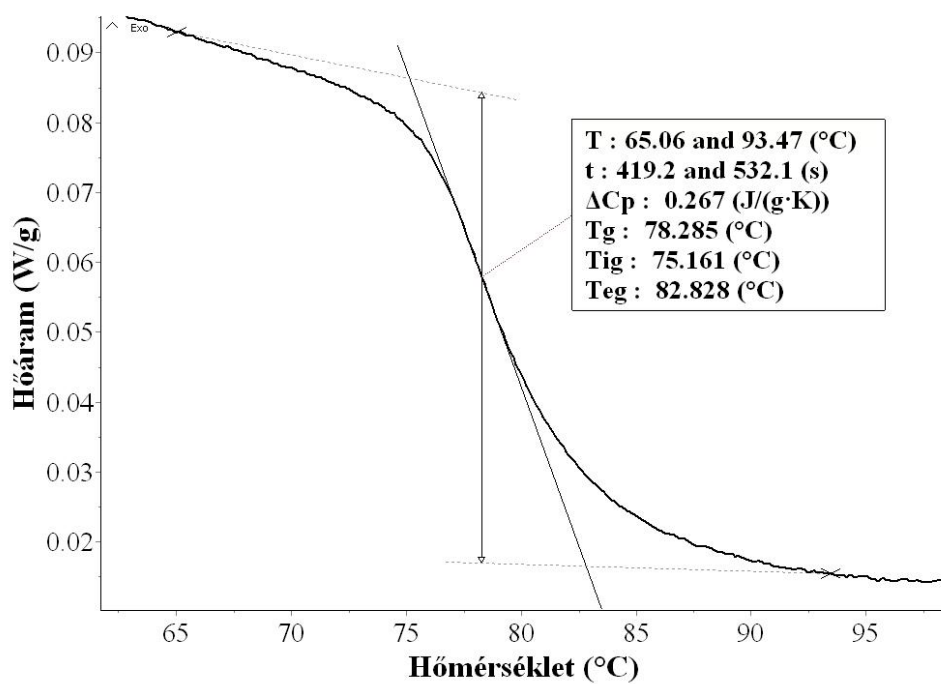
Az 1. minta üvegesedési átmenetét a 20. ábra, a 2. mintáét a 21. ábra, a 3. mintáét a 22. ábra, a 4. mintáét pedig a 23. ábra szemlélteti. Az egyes ábrákon feltüntetve láthatóak a tartományra jellemző adatok, melyek közül T , és t a kiértékelés során kijelölt intervallum határaihoz tartozó hőmérséklet és a mérés kezdete óta eltelt idő értékeit mutatja. A ΔC_p a fajlagos hőkapacitás megváltozását, T_g az üvegesedési hőmérsékletet, T_{ig} és T_{eg} pedig az üvegesedési tartomány kezdetéhez és végéhez tartozó hőmérséklet értékeit szemlélteti.



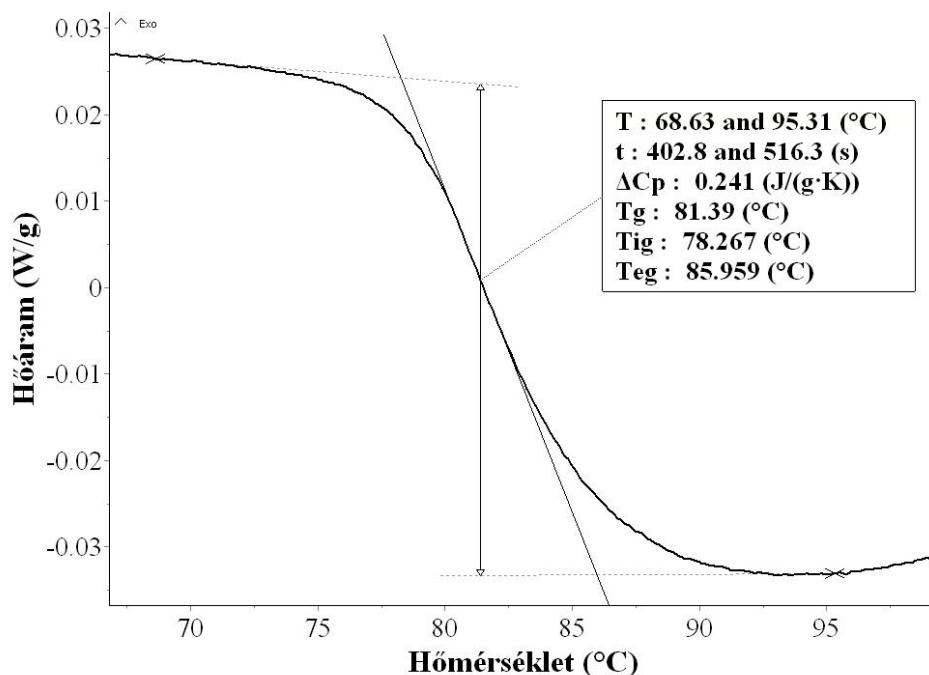
20. ábra: Az 1. minta üvegesedési tartománya



21. ábra: A 2. minta üvegesedési tartománya



22. ábra: A 3. minta üvegesedési tartománya



23. ábra: A 4. minta üvegesedési tartománya

A 9. táblázat összefoglalva tartalmazza a minták üvegesedési tartományára jellemző termikus értékeket.

Minta	Üvegesedés kezdeti hőmérséklete (°C)	Üvegesedés befejeződésének hőmérséklete (°C)	Üvegesedési hőmérséklet (°C)	Hőkapacitás változás (J/(gK))
1. minta	75,1	80,4	77,3	0,39
2. minta	74,5	81,0	77,6	0,34
3. minta	75,2	82,8	78,3	0,27
4. minta	78,3	86,0	81,4	0,24

9. táblázat: Az üvegesedési tartomány vizsgálata során kapott kalorikus értékek

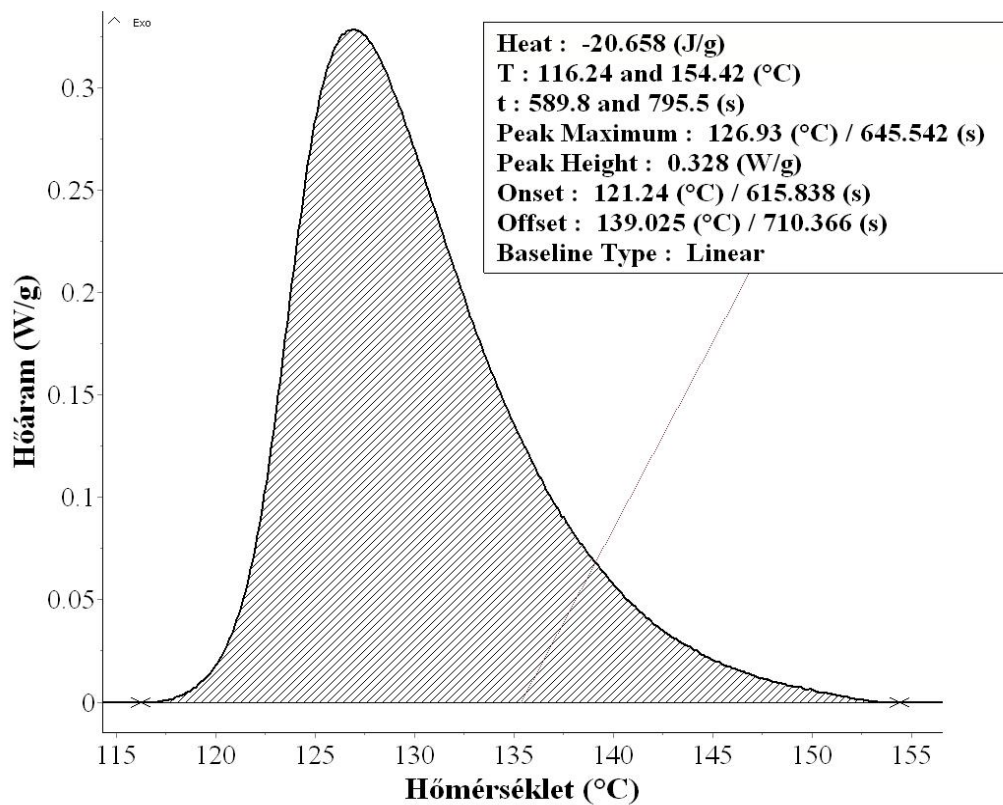
A táblázatban szereplő értékek alapján megfigyelhető, hogy a nagyobb szén nanocső tartalom hatására az üvegesedési átmenet kismértékben a nagyobb hőmérséklet tartomány fele tolódott el, a fajlagos hőkapacitás megváltozásának mértéke pedig csökkent. Az üvegesedés átmenet a polimerekben abból következik, hogy a „befagyott” makromolekula láncok a környezetből érkező hőenergia hatására mozgékonyvá válnak, aminek következtében kialakul egy gumirugalmas állapot. Feltételezhető, hogy az erősítő anyagként jelenlévő szén nanocső és a polimer láncok között kialakult kölcsönhatás következtében a makromolekulák mobilitásához szükséges hőenergia, azonos kísérleti körülmények mellett csak nagyobb hőmérsékleten áll

rendelkezésre. A fajlagos hőkapacitás megváltozásának csökkenését valószínűleg az eredményezi, hogy a szénnanocső szerkezet sztérikusan gátolja a polimer láncokat a mikro-Brown mozgás során, ezért azok kevésbé lesznek mozgékonyak, így a minta hővezetési jellemzői is kevésbé változnak.

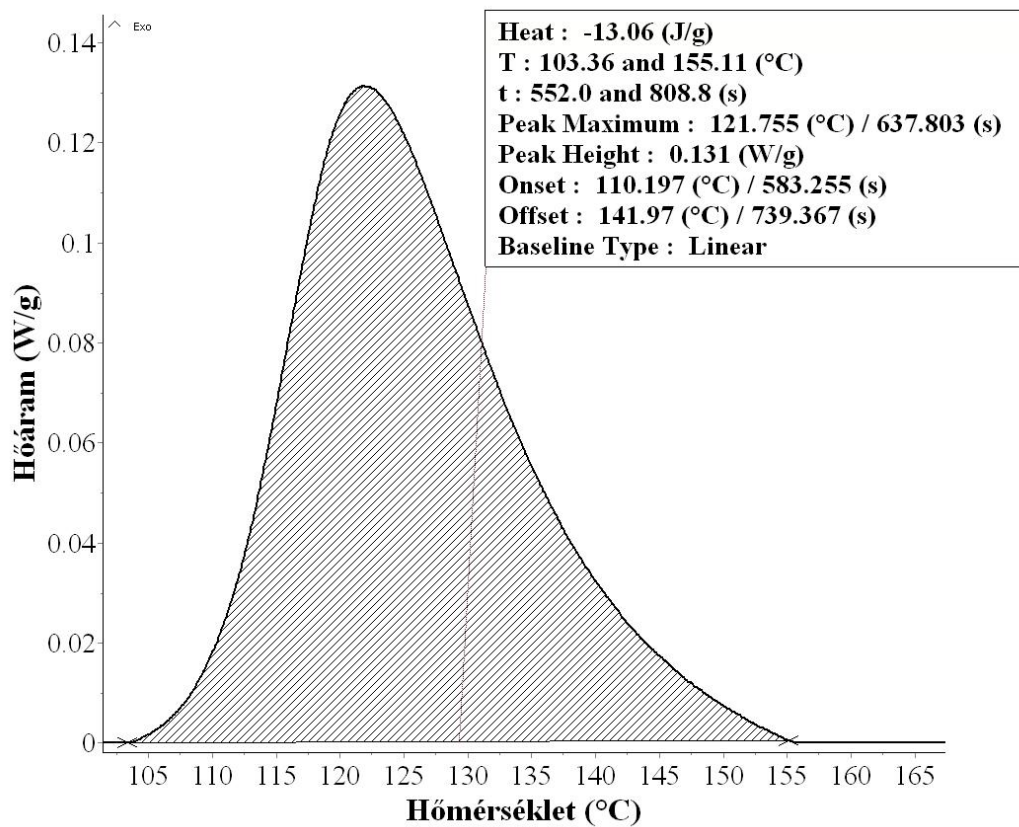
4.2. A kristályosodási tartomány

A PET minták felfűtése során, az üvegesedési átmenetet a hideg-kristályosodási tartomány követi, amely a DSC görbéken egy felfelé irányuló, exoterm csúcsként jelentkezik. A hőáram görbék kiértékelése során a kristályosodási csúcs tartományában az alapvonalat nullára redukáltam. A művelet során a program által, a megfelelő szakaszra egy polinom illesztése történik, ennek felhasználásával pedig az illesztett polinom és a görbe közötti különbség eredményezi a nulla alapvonalat. A módosítást követően a csúcs alatti terület egyszerűen, egy lineáris integrálási alapvonalat alkalmazva nagyobb pontossággal számolható. A kapott érték a kristályosodási hőt reprezentálja. A kristályosodási hőmérséklet a csúcs legmagasabb pontjához tartozó hőmérséklet érték.

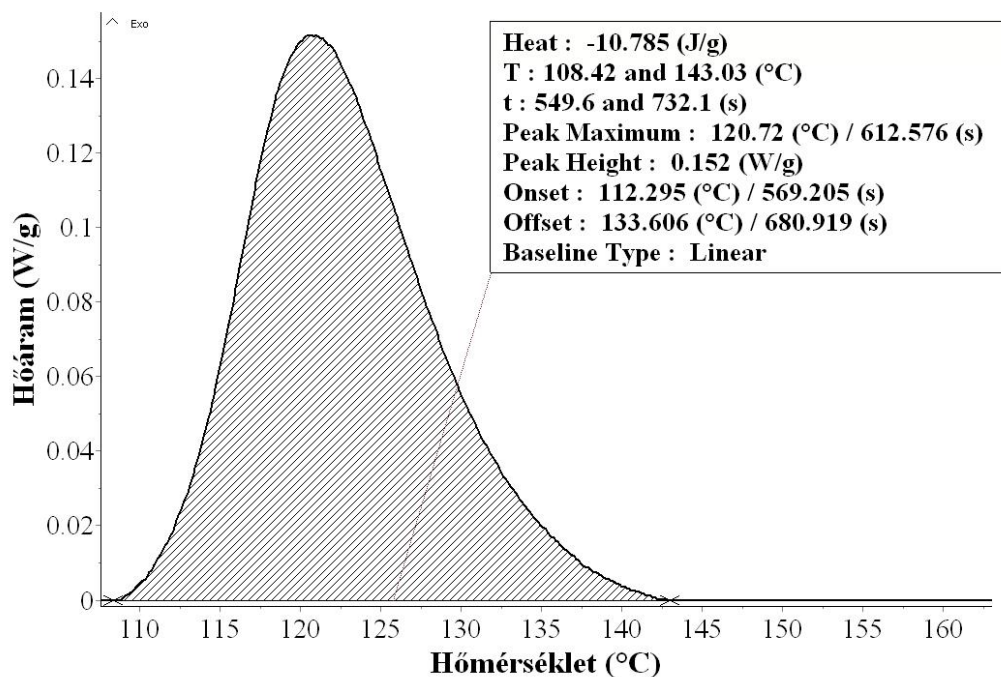
Az 1. minta kristályosodási tartománya a 24. ábra, a 2. mintáét a 25. ábra, a 3. mintáét a 26. ábra, a 4. mintáét pedig a 27. ábra szemlélteti. Az ábrákon fel lett tüntetve a kiértékelés során kapott csúcshoz tartozó értékek, ahol a *Heat* a kristályosodási hő, *T* és *t* itt is a kijelölt tartomány határaihoz tartozó hőmérséklet és idő értékek, *Peak maximum* a csúcs legmagasabb pontjához tartozó hőmérséklet és kísérleti idő, *Peak Height* pedig a csúcs magassága hőáram értékben kifejezve. Az *Onset* és *Offset* értékek a csúcs teoritikus kezdeti és végpontjához tartozó értékeket definiálják. A pontokat, amelyek ezek nagyságát meghatározzák a csúcs oldalára illesztett egyenesek metszik ki az alapvonalból. A *Baseline Type* az integrálás során illesztett alapvonal típusát adja meg, mely minden esetben lineáris volt.



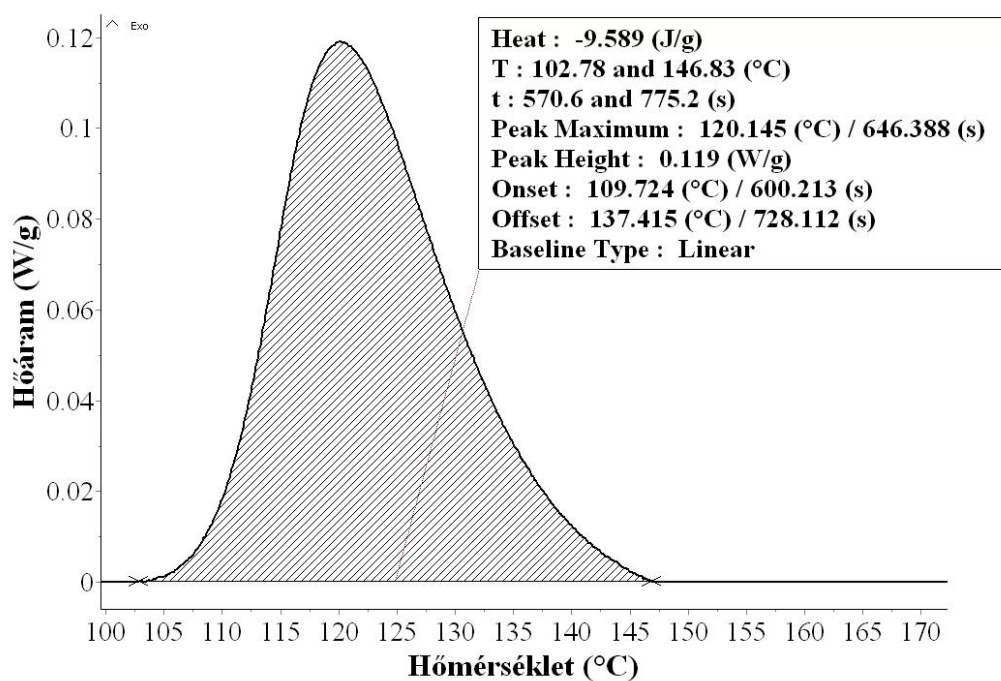
24. ábra: Az 1. minta kristályosodási tartománya



25. ábra: A 2. minta kristályosodási tartománya



26. ábra: A 3. minta kristályosodási tartománya



27. ábra: A 4. minta kristályosodási tartománya

A 10. táblázat összefoglalva tartalmazza a minták kristályosodási tartományára jellemző termikus értékeket.

Minta	Kristályosodás kezdeti hőmérséklete (°C)	Kristályosodás befejezési hőmérséklete (°C)	Kristályosodási hőmérséklet (°C)	Hő (J/g)
1. minta	116,2	154,4	126,9	-20,7
2. minta	103,4	155,1	121,8	-13,1
3. minta	108,4	143,0	120,7	-10,8
4. minta	102,8	146,8	120,1	-9,6

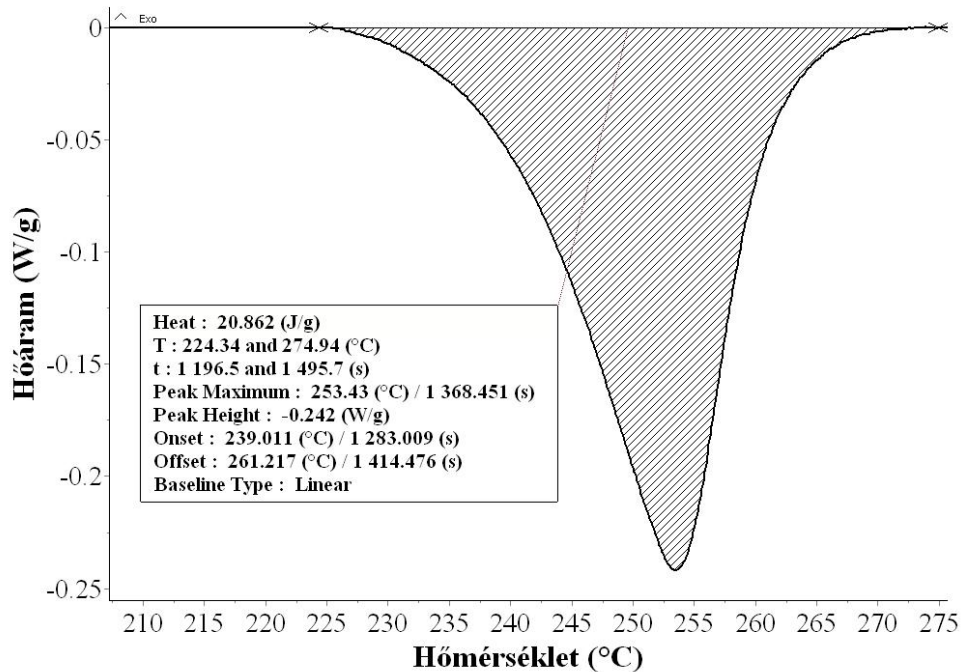
10. táblázat: A kristályosodási tartomány vizsgálata során kapott kalorikus értékek

A táblázatban szereplő értékek alapján megfigyelhető, hogy a nagyobb szén nanocső tartalom esetén a minták kristályosodása alacsonyabb hőmérséklet tartományban játszódik le, az entalpiaváltozás mértéke pedig jelentősen csökkent. Feltételezhető, hogy a kristályképződés során a szén nanocső gócként funkcionál, így katalizálja a folyamatot, amely emiatt már alacsonyabb hőmérséklet tartományban végbe tud menni, tehát várhatóan alacsonyabb az aktiválási energiája. Valószínűsíthető, hogy a kristályosodási hő is hasonló okok miatt csökkent, mivel a kristályosodás során a nagyobb mennyiségű szén nanocsövet tartalmazó mintában kisebb volt rendezetlenség mértékének a megváltozása, ezért kisebb mennyiségű energia szabadult fel. A kristályosodási folyamatot egy későbbi fejezetben részletesebben tárgyalom.

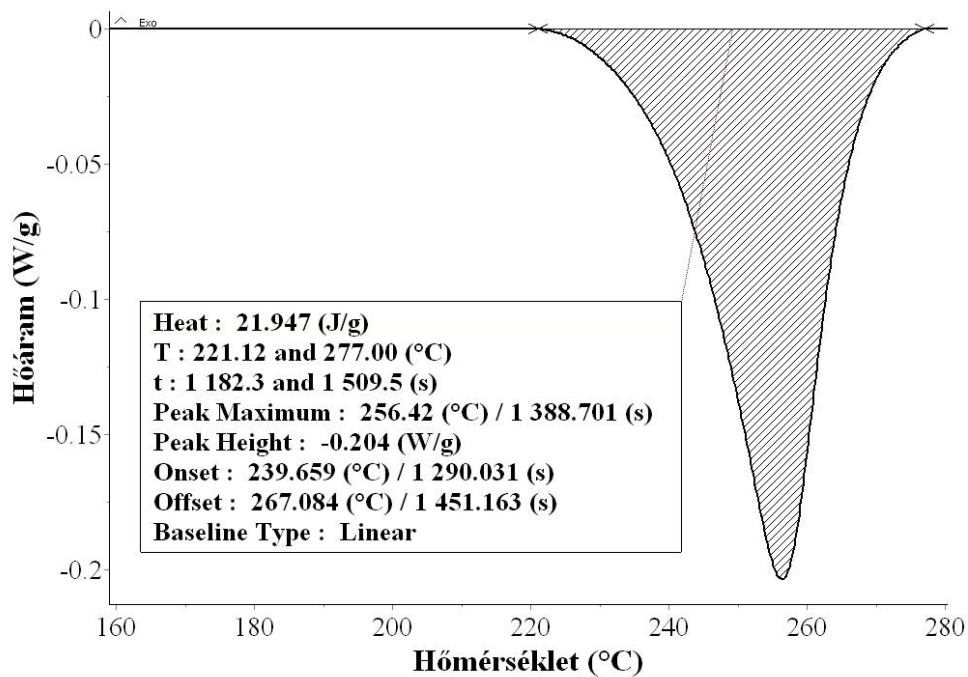
4.3. Az olvadási tartomány

A részlegesen kristályos polimerekben, mint a PET az olvadási tartományt számos paraméter befolyásolja (elsősorban a kristályos fázisok mérete és rendezettsége). Az átmenet 250-260 °C körül játszódik le, amely során a polimer elveszti rendezett szerkezetét és ismét teljes mértékben amorffá válik. Az olvadás a DSC görbéken egy lefelé mutató, endoterm csúcsként jelentkezik. A csúcsot kiértékelve, a görbe alatti terület megadja az olvadáshőt, a csúcsponthoz tartozó hőmérséklet érték pedig az olvadáspontot (ez nem egyezik meg az izoterm mérések alkalmazásával meghatározható egyensúlyi olvadásponttal). A csúcs kiértékelése hasonlóan történt, mint a kristályosodási tartomány esetén.

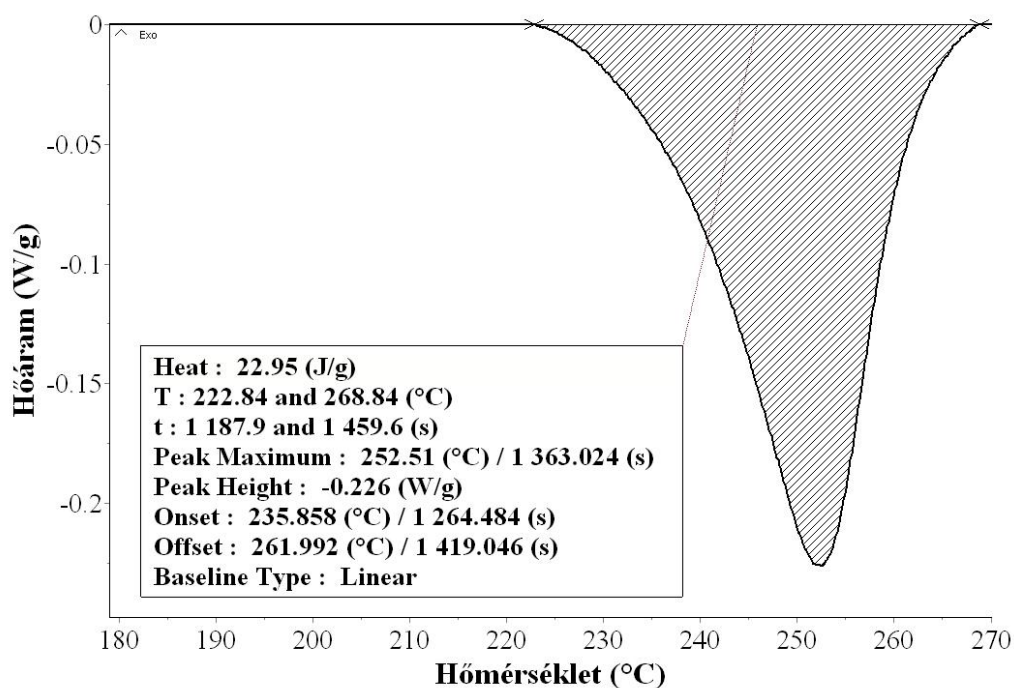
Az 1. minta olvadási tartománya a 28. ábra, a 2. mintáét a 29. ábra, a 3. mintáét a 30. ábra, a 4. mintáét pedig a 31. ábra szemlélteti. Az ábrákon fel lettek tüntetve a kiértékelés során kapott csúcshoz tartozó értékek, melyek jelentése megegyezik a kristályosodáshoz tartozó csúcsnál leírtakkal.



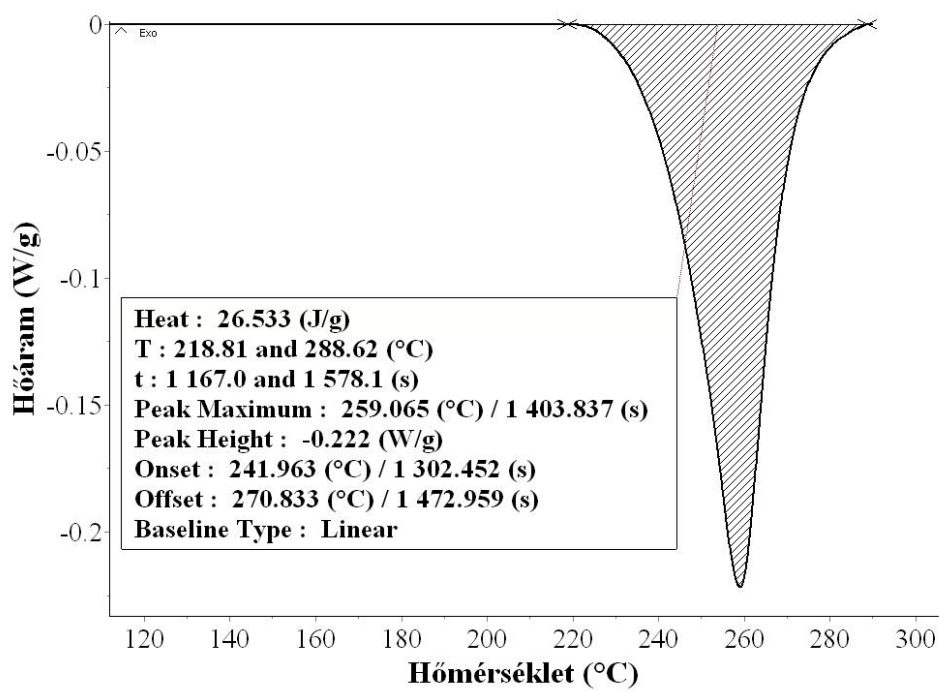
28. ábra: Az 1. minta olvadási tartománya



29. ábra: Az 2. minta olvadási tartománya



30. ábra: A 3. minta olvadási tartománya



31. ábra: A 4. minta olvadási tartománya

A 11. táblázat összefoglalva tartalmazza a minták olvadási tartományára jellemző termikus értékeket.

Minta	Olvasás kezdeti hőmérséklete (°C)	Olvasás befejezési hőmérséklete (°C)	Olvasási hőmérséklet (°C)	Hő (J/g)
1. minta	224,3	274,9	253,4	20,9
2. minta	221,1	277,0	256,4	21,9
3. minta	222,8	268,8	252,5	23,0
4. minta	218,8	288,6	259,1	26,5

11. táblázat: Az olvasási tartomány vizsgálata során kapott kalorikus értékek

A táblázatban szereplő értékek alapján látható, hogy az olvasási tartományhoz tartozó hőmérséklet értékek bár eltérnek a különböző minták esetén, de nem figyelhető meg korreláció az összetétel tekintetében. Az olvasáshő értéke azonban nő a nagyobb szén nanocső tartalom esetén. Ez abból eredhet, hogy a nagyobb mértékben erősítő anyagot tartalmazó minták esetén nagyobb mértékben volt jelen a kristályszerkezet, tehát a szén nanocső tartalom feltehetőleg pozitívan befolyásolja a kristályossági fokot.

4.4. A minták kristályossági foka

A 12. táblázat a minták esetén számolt kristályossági fokok értékét tartalmazza, melyet a 17. összefüggés alapján számoltam. Az egyes minták esetén az olvasási illetve kristályosodási hő értéket szorozni kellett a PET tartalom tömegszázalékával, mivel a mérés során kapott értékek tömeg fajlagosak voltak.

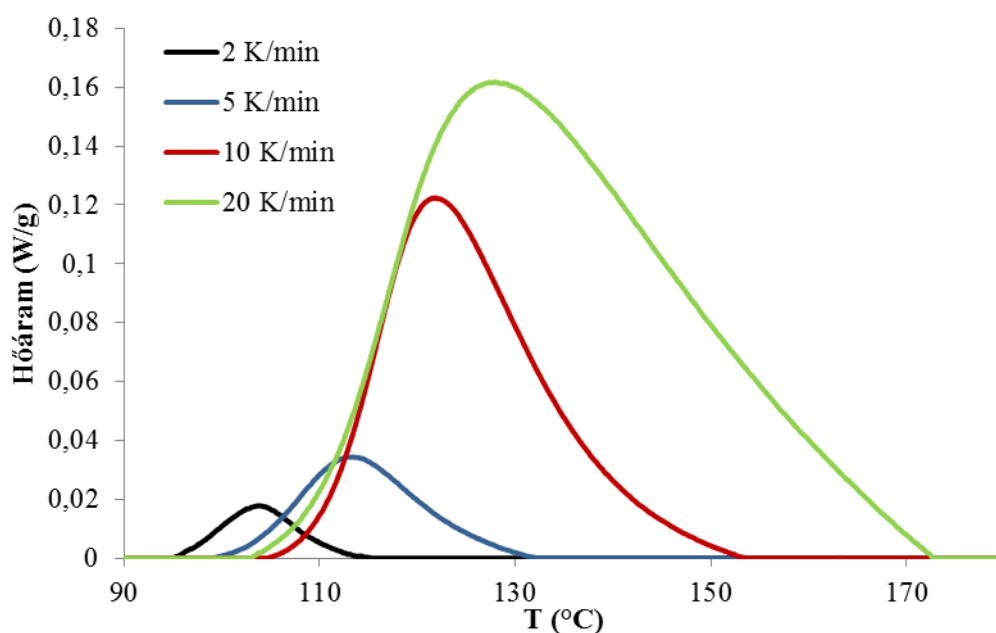
Minta	PET tartalom (%)	Kristályossági fok (%)
1. minta	1	1,36
2. minta	0,986	6,45
3. minta	0,9738	8,84
4. minta	0,9512	12,69

12. táblázat: A minták esetén számolt kristályossági fok

A számítás esetén kapott értékek alátámasztják az előző fejezetben leírt feltételezést, hogy a nagyobb szén nanocső tartalom esetén nagyobb mértékben van jelen a kristályszerkezet.

4.5. A hidegkristályosodás kinetikai vizsgálata

A hidegkristályosodás vizsgálata során alkalmazott módszert az 3. minta esetén szemléltetem. Az 32. ábrán látható, hogy a felfűtési sebesség erőteljesen befolyásolja a kristályosodási csúcs alakját. A hidegkristályosodás hőmérséklete a növekvő felfűtési sebesség esetén magasabb hőmérsékleti tartományba tolódik el. Szembetűnő, hogy a gyorsabb felfűtés esetén az átmenethez tartozó csúcsok mérete nagyobb. Ezzel analóg módon a kristályosodás során keletkezett hő értéke is egyre növekedett. A kristályosodási tartományokra vonatkozó kalorikus értékeket a 13. táblázat tartalmazza.



32. ábra: A minta kristályosodási csúcsai eltérő felfűtési sebességek esetén

β -Felfűtési sebesség (K/perc)	Kristályosodás kezdeti hőmérséklete (°C)	Kristályosodás befejeződésének hőmérséklete (°C)	Kristályosodási hőmérséklet (°C)	Kristályosodási hő (J/g)
2	95	115,5	103,6	-5
5	99,1	136	113,4	-5,9
10	102,9	158,5	121,9	-13,2
20	100,3	179,9	128	-14,4

13. táblázat: A kristályosodási tartomány eltérő felfűtések esetén kapott kalorikus értékei

A kristályosodás kinetikájának vizsgálata két fő lépésben történt. Első lépésben meghatároztam a kristályosodás aktiválási energiáját (E_{cc}) a reakció modelltől függetlenül, majd a második lépésben a kristályosodás mechanizmusát vizsgáltam, és az ennek megfelelő

modellt alkalmaztam. Az aktiválási energia meghatározását két eltérő módszer szerint végeztem: a Kissinger-, és az Ozawa-Flynn-Wall (OFW) módszerek.

4.5.1. A Kissinger-módszer

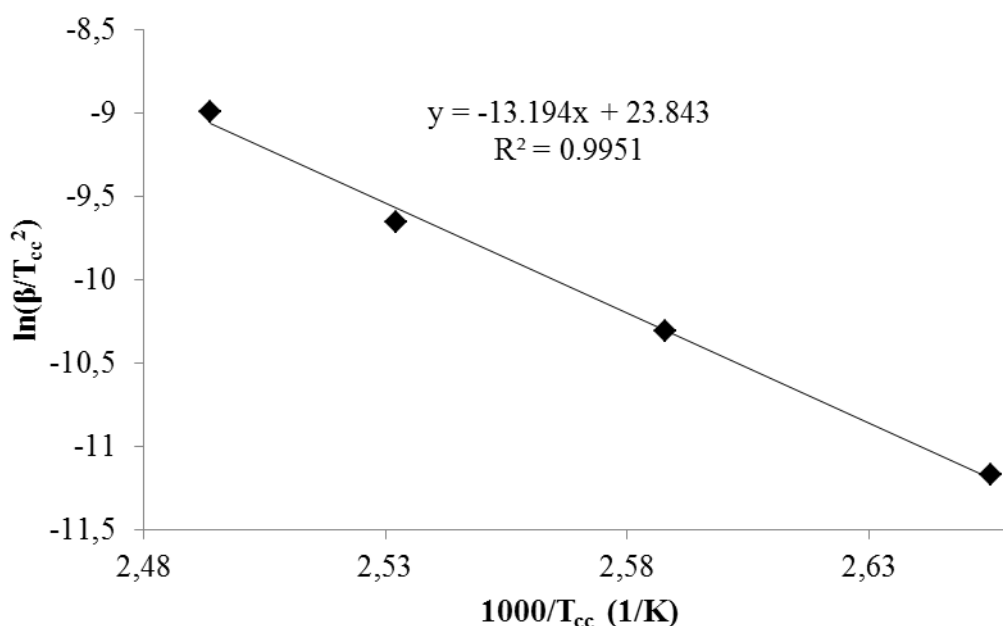
Az hidegkristályosodás aktivációs energiájának meghatározására a Kissinger-féle metódus a legszélesebb körben elterjedt módszer, melyet a 21. összefüggés szemléltet [25]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{cc}^2}\right) = -\frac{E_{cc}}{RT_{cc}} + konstans \quad (21)$$

ahol R az egyetemes gázállandó, $\beta (= dT/dt)$ a felfűtési sebesség, T_{cc} pedig a kristályosodási görbe csúcsához tartozó hőmérséklet érték. Az $\ln(\beta/T_{cc}^2)$ -t az $1/T_{cc}$ függvényében ábrázolva a pontokra illesztett egyenes meredekségéből E_{cc} számolható. A számolás során kapott értékeket a 14. táblázat tartalmazza, az adatok ábrázolása pedig a 33. ábrán látható.

β (K/min)	T_{cc} (°C)	$\ln(\beta/(T_{cc}^2))$	$1000/T_{cc}$ (1/K)
2	103,6	-11,17	2,66
5	113,4	-10,30	2,59
10	121,9	-9,65	2,53
20	128	-8,99	2,49

14. táblázat: A Kissinger-módszerhez használt adatok



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

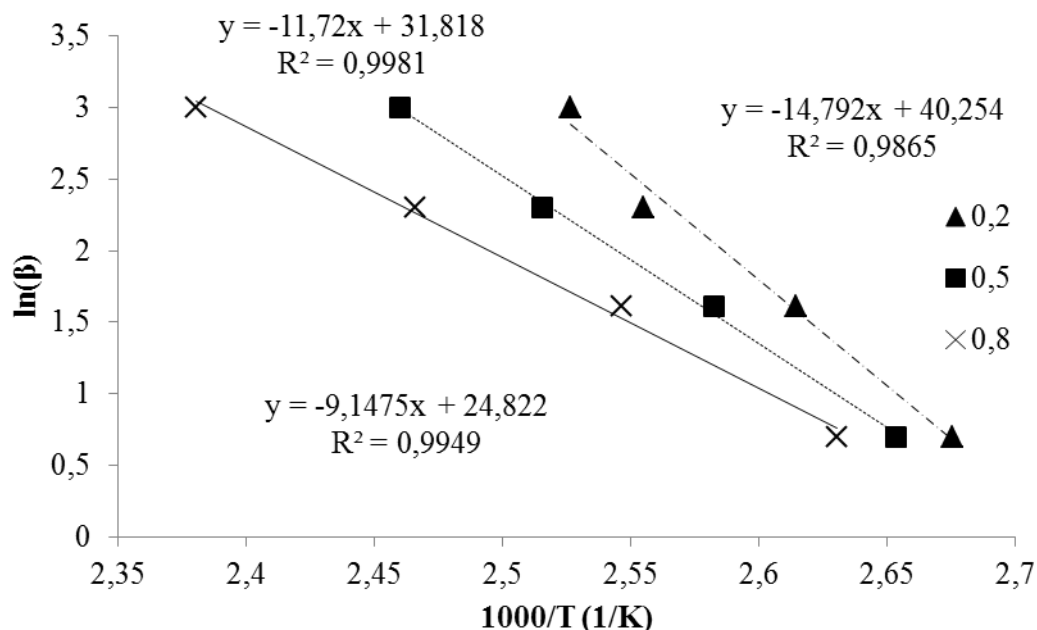
A 33. ábrán látható, hogy az egyenes kielégítően illeszkedik ($R^2 = 0,9951$), így az összefüggés a mért adatok esetén valóban linearitást mutat. A Kissinger formula alapján számolt hideg kristályosodási aktiválási energia: $E_{cc} = 109,7 \text{ kJ/mol}$.

4.5.2. Az Ozawa-Flynn-Wall (OFW) módszer

Az OFW módszer alkalmas a különböző átalakulási fokokhoz tartozó aktiválási energia meghatározásához. Ez a 22. egyenlet alkalmazásával történik.

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{Af(\alpha)}{(da/dt)} \right] - \frac{E_{cc}}{RT} \quad (22)$$

Az átalakulási fokok meghatározásához a kristályosodási csúcsot integráltam, majd a kapott görbe alatti területet 10 egyenlő területű részre osztottam fel és ezeket a részeket a teljes integrál értékével normáltam. A felfűtési sebesség logaritmusát a kapott α értékekhez tartozó hőmérsékletek reciprokának függvényében ábrázoltam. A kapott pontsorokra egyenest illesztettem, amelyek meredekségéből számolni tudtam a megfelelő α értékekhez tartozó aktiválási energiákat. A kapott diagramot a 34. ábra szemlélteti, az egyes átalakulási fokokhoz tartozó illesztések adatit pedig a 15. táblázat tartalmazza.

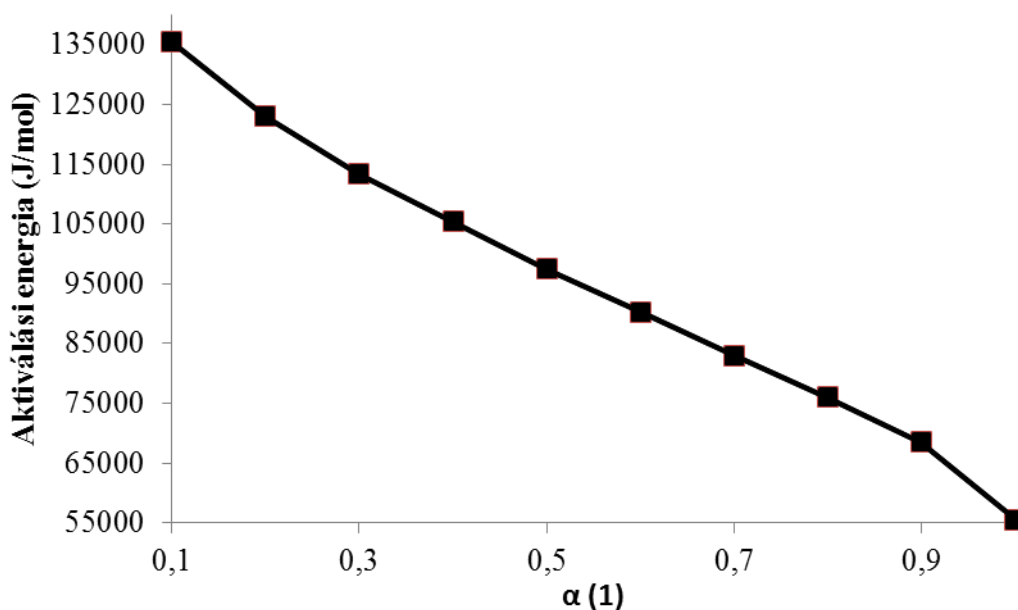


34. ábra: Az OFW módszer során kapott egyenesek

α	Egyenlet	R^2	meredekség	E (kJ/mol)
0,1	$y = -16.294x + 44.447$	0,9721	-16,29	135,6
0,2	$y = -14.792x + 40.254$	0,9865	-14,79	122,9
0,3	$y = -13.63x + 37.046$	0,9932	-13,63	113,3
0,4	$y = -12.683x + 34.439$	0,9969	-12,68	105,4
0,5	$y = -11.72x + 31.818$	0,9981	-11,72	97,4
0,6	$y = -10.858x + 29.472$	0,9976	-10,85	90,2
0,7	$y = -9.9786x + 27.087$	0,9965	-9,97	82,9
0,8	$y = -9.1475x + 24.822$	0,9949	-9,14	76,0
0,9	$y = -8.243x + 22.349$	0,993	-8,24	68,5
1	$y = -6.8023x + 18.278$	0,9947	-6,80	56,5

15. táblázat: A különböző átalakulási fokokhoz tartozó aktiválási energia az OFW módszer alapján

A 15. táblázatban összefoglalt adatok és 34. ábrán szemléltetett diagramon látható, hogy az OFW-módszerben leírt összefüggések közti lineáris kapcsolat a mért adatok esetén helytálló. A különböző átalakulási fokokhoz tartozó aktiválási energiákat az α függvényében a 35. ábra szemlélteti.



35. ábra: Az OFW módszerrel számított aktiválási energiák grafikus ábrázolása

Ha az OFM-módszer esetén a különböző átalakulási fokokhoz azonos aktiválási energiák tartoznak, akkor egy egy-lépéses reakciót feltételezhetünk. Ha a konverzió előrehaladtával a hozzá tartozó aktiválási energiák eltérnek, akkor egy összetettebb mechanizmus jelenlétére lehet következtetni, ami megakadályozza az OFM analízis változóinak szeparálhatóságát [26].

Ez különösképpen jelentkezik abban az esetben, ha egymással kompetitív reakciók játszódnak le.

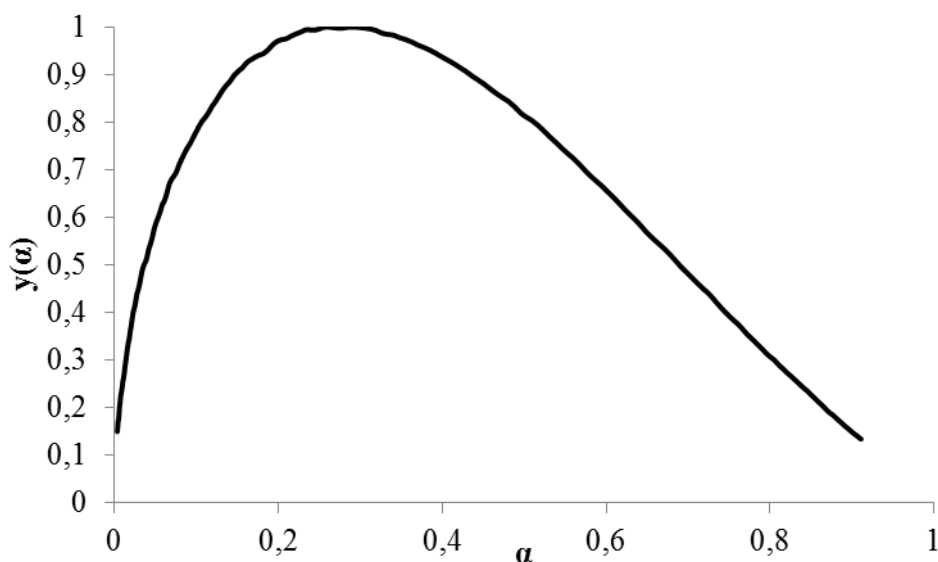
4.5.3. A kristályosodás mechanizmusának vizsgálata

A kristályosodás mechanizmusának tanulmányozására számos modell létezik. Az általam vizsgált minták kristályosodási mechanizmusának leírására használt modell kiválasztásában segít az $y(\alpha)$ függvény. Ezt a 23. és 24. összefüggések alapján lehet számolni:

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \cdot e^x \quad (23)$$

$$x = \frac{E}{RT} \quad (24)$$

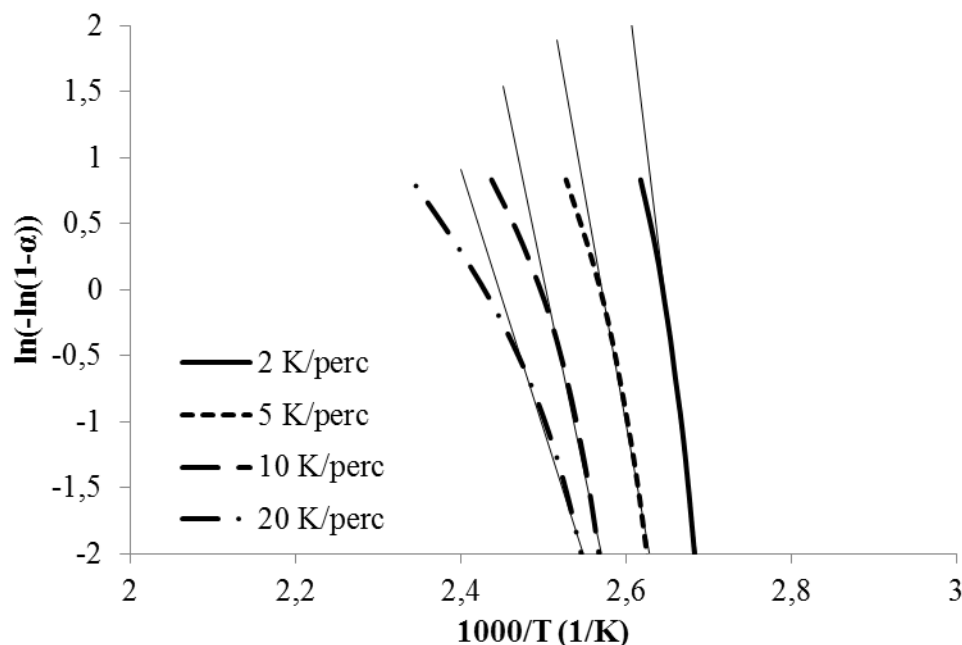
ahol x a redukált aktivációs energiát jelöli. A 0 és 1 közé normált $y(\alpha)$ függvény karakterisztikus a különböző kinetikai modellek esetén, így a megfelelő modell kiválasztására alkalmazható. Az $y(\alpha)$ függvény használata esetén fontos, hogy a kapott görbe alakja erősen függ az aktiválási energiától, így az aktiválási energia helyes meghatározása alapvető fontosságú a megfelelő kinetikai modell kiválasztásában. A mintám esetén számolt $y(\alpha)$ függvényt a 36. ábra szemlélteti.



36. ábra: A minta $y(\alpha)$ függvénye

Ahogy azt a 3. ábrán is már látni lehetett a $y(\alpha)$ függvény határozott konkáv alakja arra utal, hogy a JMA modell használható a kristályosodás kinetikai mechanizmusának leírására. A JMA modell alkalmazásához feltételeznem kell, hogy a kristályosodás egy lépésben ment

végbe. A 37. ábra Matusita egyenletét (12. összefüggés) alkalmazva az $\ln(-\ln(1-\alpha))$ -t mutatja az $1/T$ függvényében különböző felfűtési sebességek esetén.



37. ábra: Az Avrami-görbék és a különböző felfűtési sebességek esetén illesztett lineáris egyenesek

Minden görbén megfigyelhető egy lineáris egyenessel közelíthető szakasz, melytől azonban magasabb hőmérsékleten erőteljesen eltérhetnek az illesztett görbék. Ez az eltérés általában egy másodlagos kristályosodási folyamatnak tulajdonítható, melyet a szferolitok növekedése közben bekövetkező összeütközések váltanak ki. Az eredmények széles hőmérsékleti és kristályossági tartományban érvényesek. Ezek alapján elmondható, hogy első feltételezéseim alapján a *JMA* modell alkalmas a kristályosodás mechanizmusának vizsgálatára, és a *JMA* egyenletből származtatott Matusita egyenlete (25. összefüggés) helyesen írja le az illesztett egyenes szakaszokat.

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -n \ln(\beta) - 1,052m \frac{E_{cc}}{RT} + konstans \quad (25)$$

A kapott egyenesek meredekségéből megkapható az mE_{cc} szorzat, melyből, a Kissinger-féle módszerrel számolt aktiválási energiát felhasználva, az m faktor számolható. Az illesztések eredményei, valamint a számolt m faktorokat a 16. táblázat tartalmazza.

β (K/min)	Egyenlet	R^2	Meredekség	m
2	$y = -51.397x + 135.96$	0,9879	51,397	3,70293
5	$y = -34.758x + 89.335$	0,9843	34,758	2,50416
10	$y = -30.039x + 75.186$	0,9814	30,039	2,16418
20	$y = -19.645x + 48.054$	0,9818	19,645	1,41534

16. táblázat: Az Avrami görbékre illesztett lineáris egyenesek egyenletei és a számolt m faktor

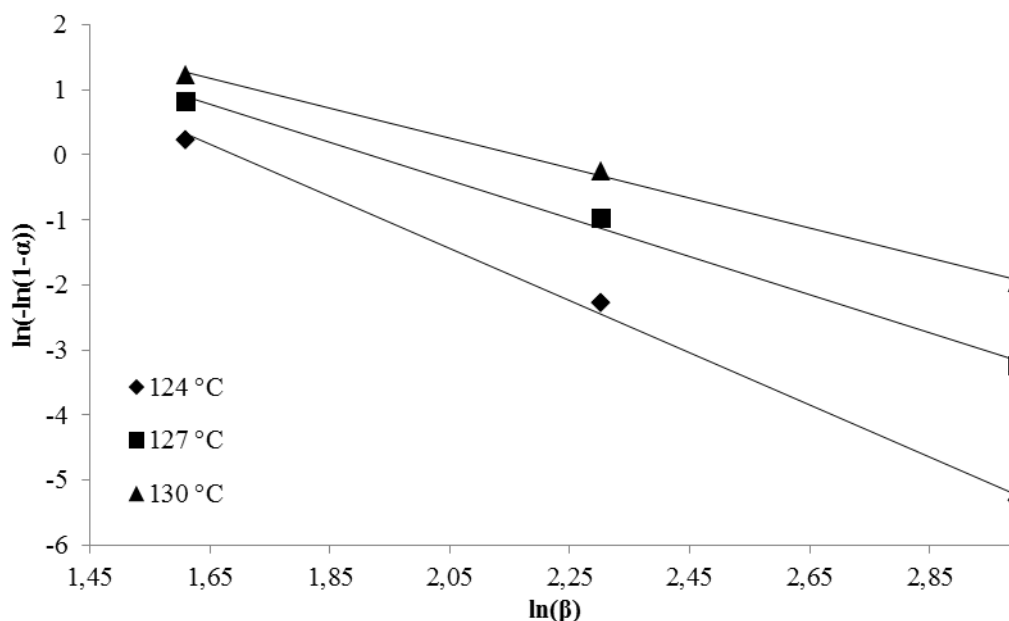
Az Ozawa elmélet szintén használható a polimerek anizoterm kristályosodási kinetikájának leírására. Az elmélet szerint a kristályosodás mértéke (α) a 26. egyenletben leírtak szerint függ a hőmérséklettől adott felfűtési sebesség mellett:

$$1 - \alpha = \exp\left(\frac{-k(T)}{\beta^n}\right) \quad (26)$$

ahol β a felfűtési sebesség, n az Avrami kitevő, ami a kristálynövekedés dimenziójának függvénye és k a reakció sebességi állandó, ami a teljes kristályosodási arány függvénye. A 26. egyenlet a 27. összefüggés alapján linearizálható:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k(T) - n \ln \beta \quad (27)$$

Ha a fenti egyenlet helyesen írja le az anizoterm kristályosodás kinetikáját, akkor az $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ az $\ln \beta$ függvényében egyenest kell, hogy adjon, melynek egyenletéből a $k(T)$ és n paraméterek számíthatóak. A módszer alkalmazásához olyan hőmérséklet értékeket kellett választanom, amely legalább három különböző felfűtési sebesség esetén is szerepel a kristályosodási görbében. A különböző felfűtési sebességek esetén a kiválasztott hőmérséklet értékhez tartozó α -át a linearizált Ozawa egyenlet bal oldalán szereplő összefüggésbe helyettesítettem be, melyet aztán a felfűtési sebesség logaritmusának függvényében ábrázoltam. A kapott diagramot és az illesztett egyeneseket a 38. ábra szemlélteti.



38. ábra: A $k(T)$ és n paraméterek számításához használt egyenesek

Az illesztett egyenesek és a számított paraméterek a 17. táblázatban szerepelnek.

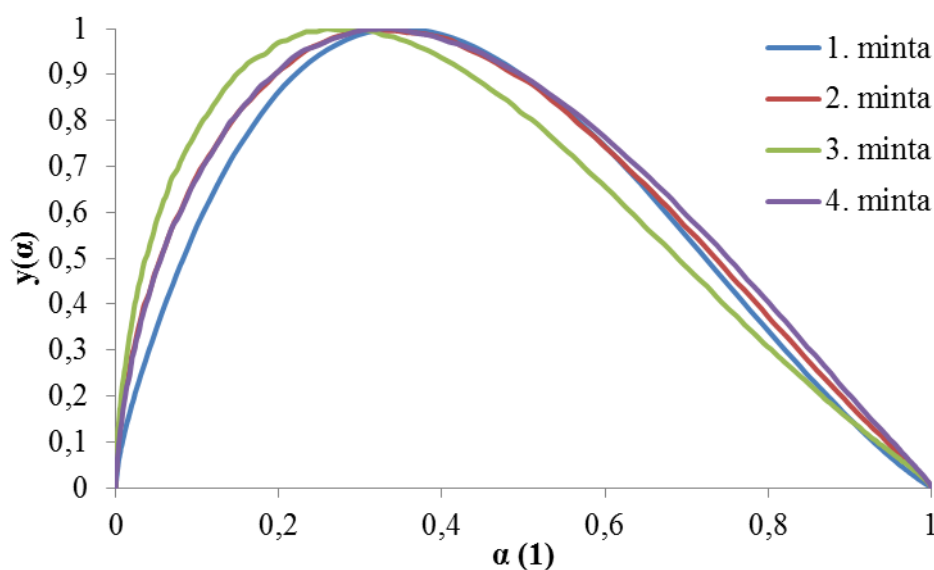
Hőmérséklet (°C)	Egyenes egyenlete	n	k
124	$y = -4.0088x + 6.7712$	4,01	872,358
127	$y = -2.9233x + 5.5985$	2,92	270,021
130	$y = -2.3005x + 4.969$	2,3	143,883

17. táblázat: Az illesztett egyenesek egyenletei és a számolt n és k faktorok

A fenti módszer azonban nem minden esetben célra vezető, mivel adott hőmérsékletnél a különböző felfűtési sebességek esetén ugyanaz a kristályosodási mechanizmus teljesen más szakaszban tart és más folyamatok játszódnak le. Ezek alapján elmondható, hogy a kristályosodás folyamata meglehetősen bonyolult, és teljes, részleteibe menő leírása nem lehetséges csupán egyszerűsítéseket alkalmazó modellek használatával.

4.6. A különböző minták esetén kapott kinetikai paraméterek

A kinetikai vizsgálatokat mind a négy, már korábban is tárgyalt minta esetén elvégeztem. Hasonlóan minden esetben meghatároztam az aktiválási energiákat, és a különböző hőmérsékletekhez tartozó kristályosodás fokát. Ezt követően a vizsgáltam a JMA módszer alkalmazhatóságát a $y(\alpha)$ függvény segítségével. A egyes minták esetén kapott görbéket a 39. ábra szemlélteti.



39. ábra: A különböző minták esetén kapott $y(\alpha)$ függvény

A 39. ábra alapján elmondható, hogy a minták $y(\alpha)$ függvénye alapján indokolt a JMA modell alkalmazása.

Ezt követően az m és n paramétereket is számoltam a korábban ismertetett módszerek alapján. Az egyes minták esetén kapott értékeket a 18. táblázat tartalmazza.

Minták	n ($T = 124\text{ °C}$)	$m(\beta = 10\text{ K/perc})$	E_{cc} (kJ/mol)
1. minta	4,01	2,86	140,6
2. minta	2,35	2,43	135,8
3. minta	2,16	2,51	109,7
4. minta	1,71	2,16	110,8

18. táblázat: A kristályosodás kinetikai paraméterei a különböző minták esetén

A számolt aktiválási energiák értéke a szén nanocső tartalom növekedésével párhuzamban csökken, ami egybevág a 4.2. fejezetben leírtakkal, miszerint feltételezhető, hogy a kristályképződés során a szén nanocső gócként funkcionál, így katalizálja a folyamatot, amely emiatt már alacsonyabb hőmérséklet tartományban végbe tud menni, tehát várhatóan alacsonyabb az aktiválási energia. Az n paraméter értéke szintén csökken, amely a gócképződés gyakoriságának frekvenciájáról ad információt. Ez szintén egybevág a korábban elmondottakkal, mivel a gócok feltehetően már részben jelen vannak, ezért inkább a kristálynövekedés kerül előtérbe. Az m paraméter értéke is csökken a szén nanocső tartalom növekedésével. Mivel ez a kristálynövekedés dimenziójára jellemző paraméter, feltételezhetjük, hogy míg a tiszta polimer esetén a kristályosodás a tér mindhárom

dimenziójának irányában történik, addig a szén nanocső jelenléte befolyásolja a növekedés irányát.

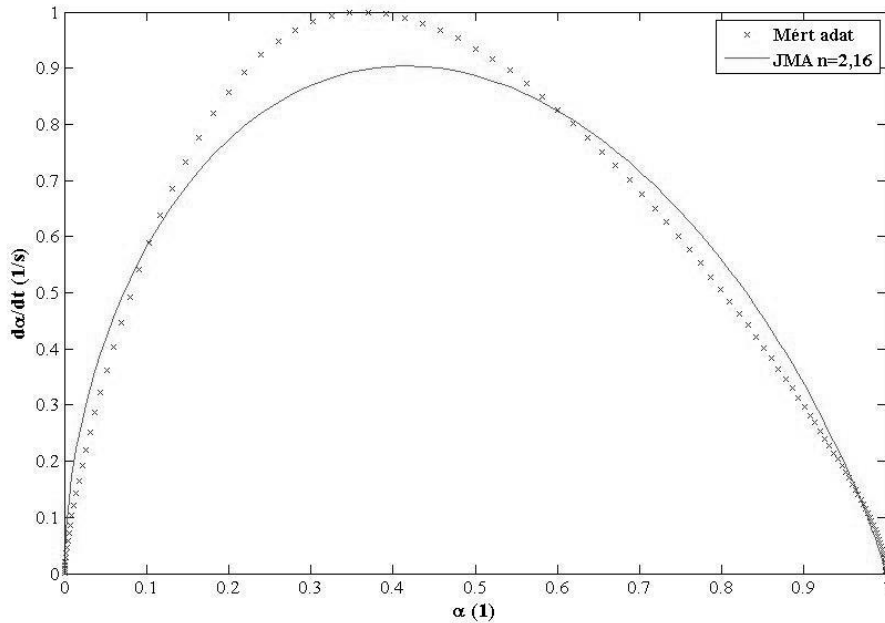
4.7. Az Avrami exponens hőmérsékletfüggésének vizsgálata

4.7.1. Az Ozawa-féle megközelítés korlátai

A kristályosodási kinetika vizsgálatát követően szerettem volna az *Avrami exponens* (n) hőmérsékletfüggését is megvizsgálni, ehhez azonban a fentiekben ismertetett Ozawa-féle kinetikai leírás nem bizonyult megfelelőnek, ami nagyban a módszer által alkalmazott egyszerűsítéseknek volt köszönhető. Az egyszerűbb ábrázolhatóság kedvéért, ahogy a 26. *egyenletben* is látható, egy kettős logaritmikus összefüggés alkalmazásával linearizálták a kristályosodás kinetikáját leíró egyenletet. Ezzel az egyenlet erősen „robosztussá” vált, azaz a kismértékű változására érzéketlen volt a kapott függvény, ezért a paraméterek értéke is könnyen mellébecsülhető. A következő probléma, hogy a módszer alkalmazásához olyan hőmérséklet értékeket kellett választanom, amely legalább három különböző felfűtési sebesség esetén is szerepelt a kristályosodási görbében. Ennek következtében egy-egy hőmérséklet esetén - nagyszámú kísérlet elvégzése után is - csak 3-4 érték esett a vizsgált tartományba, mivel a felfűtési sebesség növelésével a kristályosodási csúcs a magasabb hőmérsékleti tartományok felé tolódik el. Mivel a paraméter számolásához szükséges illesztéshez csak kevés számú mérési pont áll rendelkezésre az adott hőmérsékletnél, ezért az illesztés pontossága megkérdőjelezhető. A módszer meglehetősen nagy kísérleti munkát követel meg, hiszen a mintákon végzett mérések mellett a készüléket minden felfűtési sebességhez külön kalibrálni kell, mely időigényes és költséges. Zhang és társai, munkájuk során igen nagy számú kísérlet elvégzésével tudtak az *Avrami exponens* hőmérsékletfüggéséről képet kapni, ám így is csak bizonyos pontok esetén ismerték az értékét amit szintén linearizációval kaptak [27]. A módszer alkalmazása során további problémát jelent, hogy az egy hőmérséklethez, különböző felfűtési sebességek esetén kapott α értékek a kristályosodási folyamat teljesen más szakaszából származnak, így feltételezhetően más jelenségek játszódnak le a vizsgált mintákban, hiszen a polimerek, és még inkább a polimer kompozitok, erősen komplex és nehezen leírható rendszerek. Az azonban már az Ozawa-féle leírás során is látható, hogy n értéke nem állandó, így a kristályosodás mechanizmusát nem lehet egyszerűen egy értékkel leírni, hiszen így nem kapunk reprezentatív képet a kristályosodás során lezajló folyamatokról.

4.7.2. Az Avrami exponens meghatározása illesztéssel

Az Ozawa-módszer alkalmazása során a félempirikus, linearizált összefüggések alapján illeszthető az n paraméter. Ez az eljárás korlátozott illeszkedést tesz lehetővé. A 40. ábra egy kiválasztott n paraméter esetén ($T=124\text{ °C}$) illesztett JMA modellt szemléltet.



40. ábra: A kísérleti adatokra illesztett JMA modell $n=2,16$ esetén

A kitevő hőmérsékletfüggésének vizsgálata során a linearizált egyenlettel végzett illesztés helyett azonban megpróbáltam az eredeti modellegyenletből kiindulni. A korábban ismertettet $y(\alpha)$ függvénnyel beláttam, hogy a JMA modell alkalmas a kristályosodás mechanizmusának leírására. Az illesztést tehát a 11. egyenletet az Avrami sebességi állandó hőmérsékletfüggésével kiegészítő 28. összefüggés felhasználásával végeztem.

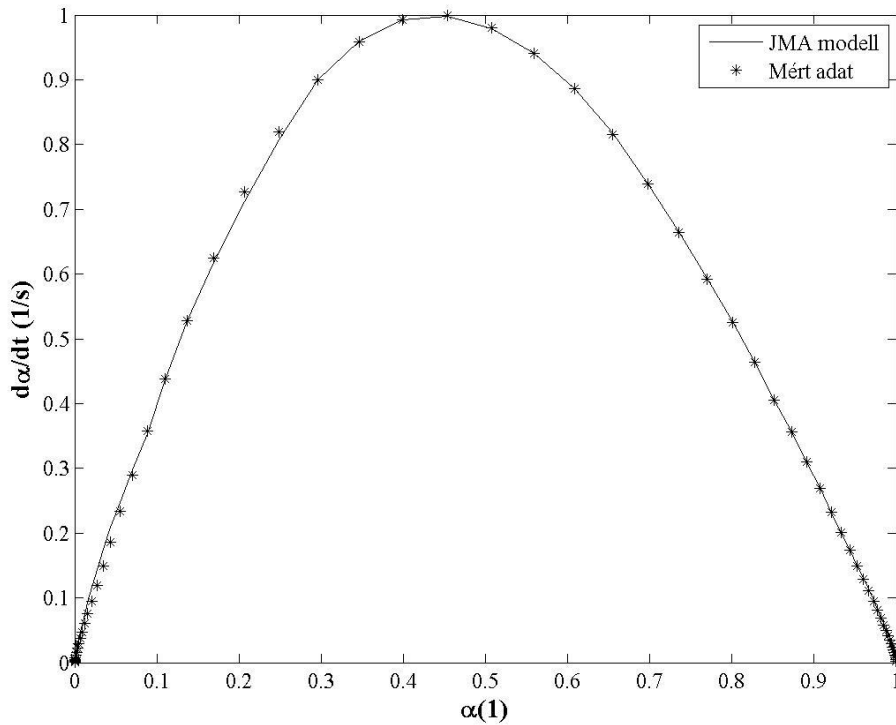
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot n(T)(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n(T)} \quad (28)$$

A k hőmérséklet függését a 8. egyenletben ismertetett módon az Arrhenius által kidolgozott összefüggéssel vettem figyelembe. Az eddig ismertetett módszerek során az aktiválási energia meghatározására a Kissinger módszert alkalmaztam. Az OFW-módszer esetén látható volt, hogy az aktiválási energia a folyamat során változik (35. ábra). Feltételezhető, hogy nem minden esetben a kristályosodási görbe csúcsához tartozó aktiválási energia értéke reprezentálja legjobban az összetett folyamat aktiválási energiáját. Ezen okokból az aktiválási energiát és az Arrhenius-féle preexponenciális tényezőt is illesztendő paraméterként kezeltem

az n paraméter mellett. Az illesztés során egy, az ún. „belső pont” módszerén alapuló minimum kereső eljárást alkalmazó *MATLAB* függvényt használtam [28]. A célfüggvényem, melynek az extrémumát kerestem, a kísérletek során kapott $\frac{d\alpha}{dt}$ értékek, és a modell egyenlet segítségével számított értékek közötti eltérés-négyzetösszeg volt.

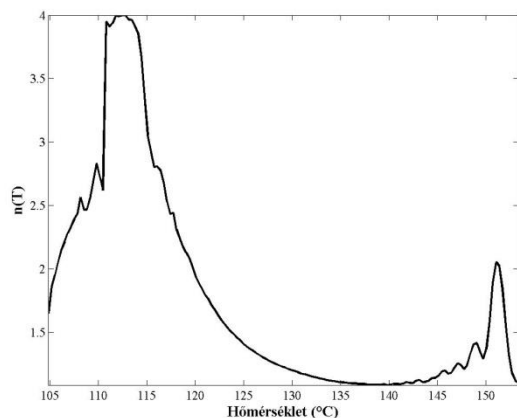
$$F_{\min} = \sum \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{exp} - \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{calc} \right]^2 \quad (29)$$

A 28. egyenlet felhasználásával kapott illesztési eredményeket az 1. minta esetén a 41. ábra szemlélteti.

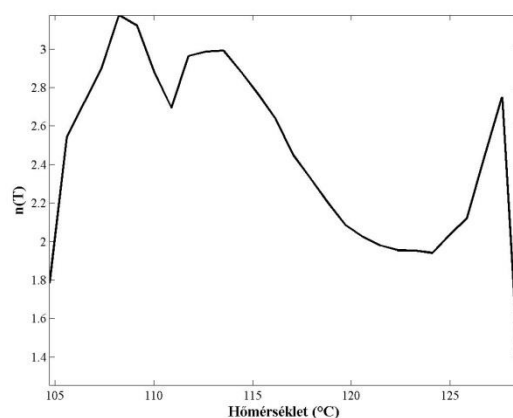


41. ábra: A 28. modellegyenlet illesztése az 1. minta kísérleti adataira

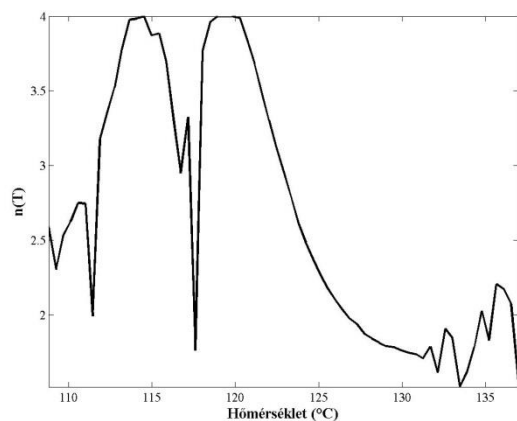
A 41. ábra alapján elmondható, hogy a modell jól illeszkedik a mért pontokra. Mivel az n paraméter hőmérsékletfüggését leíró egyenletet nem ismerem, ezért annak értékét minden mért pont esetén illesztettem. Ezek eredményét a négy minta esetén a 42-45. ábrák szemléltetik.



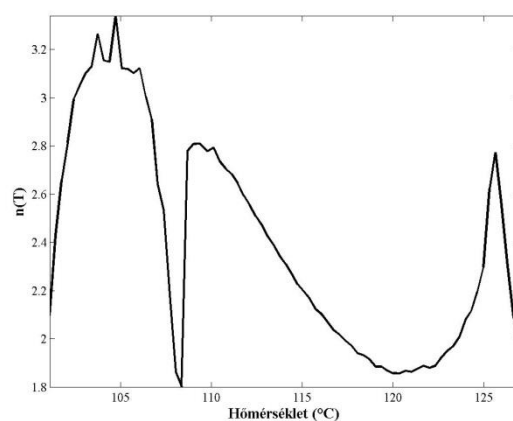
42. ábra: Az Avrami-exponens hőmérsékletfüggése az 1. minta esetén



43. ábra: Az Avrami-exponens hőmérsékletfüggése a 2. minta esetén



44. ábra: Az Avrami-exponens hőmérsékletfüggése a 3. minta esetén



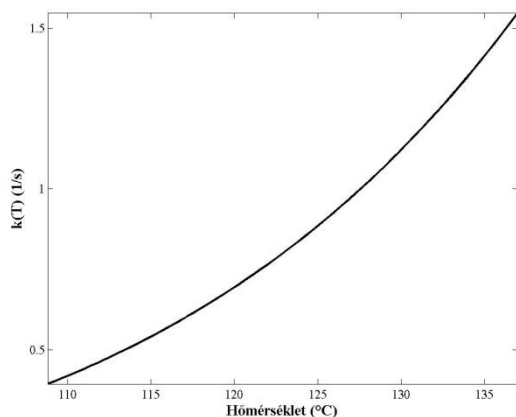
45. ábra: Az Avrami-exponens hőmérsékletfüggése a 4. minta esetén

A módszer hiányossága, hogy nehéz megállapítani a hirtelen változások esetén, hogy milyen mértékben erednek numerikus hibából. Az n exponens értékének változása azonban láthatóan mind a négy esetben hasonló tendenciát mutat, ami tükrözi a korábbiakban felvázolt elméleteket, miszerint a göcképződés a kristályosodási folyamat kezdeti szakaszában játszódik le intenzíven. A modellegyenlet illesztése során kapott k_0 preexponenciális tényezőket, illetve E_a aktiválási energiákat az 19. táblázat tartalmazza.

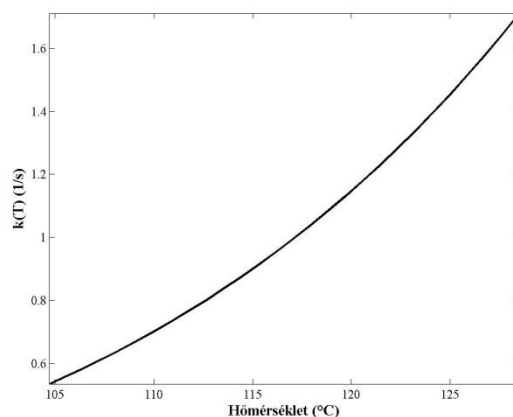
	E_a (J/mol)	k_0 ($10^8/s$)
1. minta	63361	1,819
2. minta	61721	1,821
3. minta	60698	1,642
4. minta	59589	0,974

19. táblázat: Az illesztések során kapott k_0 és E_a értékek

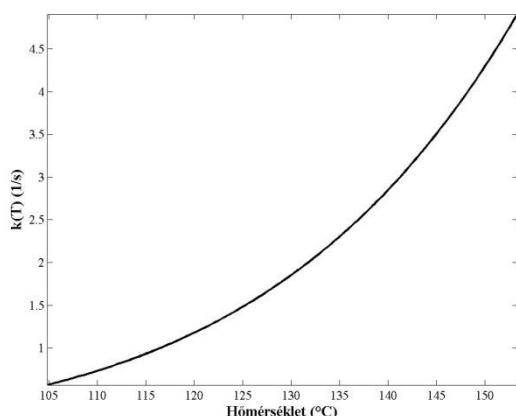
A kapott aktiválási energiák hasonlóan csökkenő tendenciát mutatnak, mint a korábban ismertettek, azaz minél nagyobb a kompozit szén nanocső tartalma, annál könnyebben kristályosodik a minta, így csökken az aktiválási energia. A k_0 értékeket a korábbiakban nem becsültük. A $k(T)$ értékek hőmérsékletfüggését a 46-49. ábra szemlélteti.



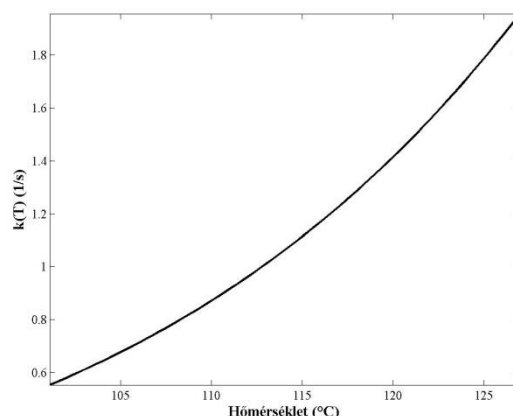
46. ábra: 1. minta



47. ábra: 2. minta



48. ábra: 3. minta



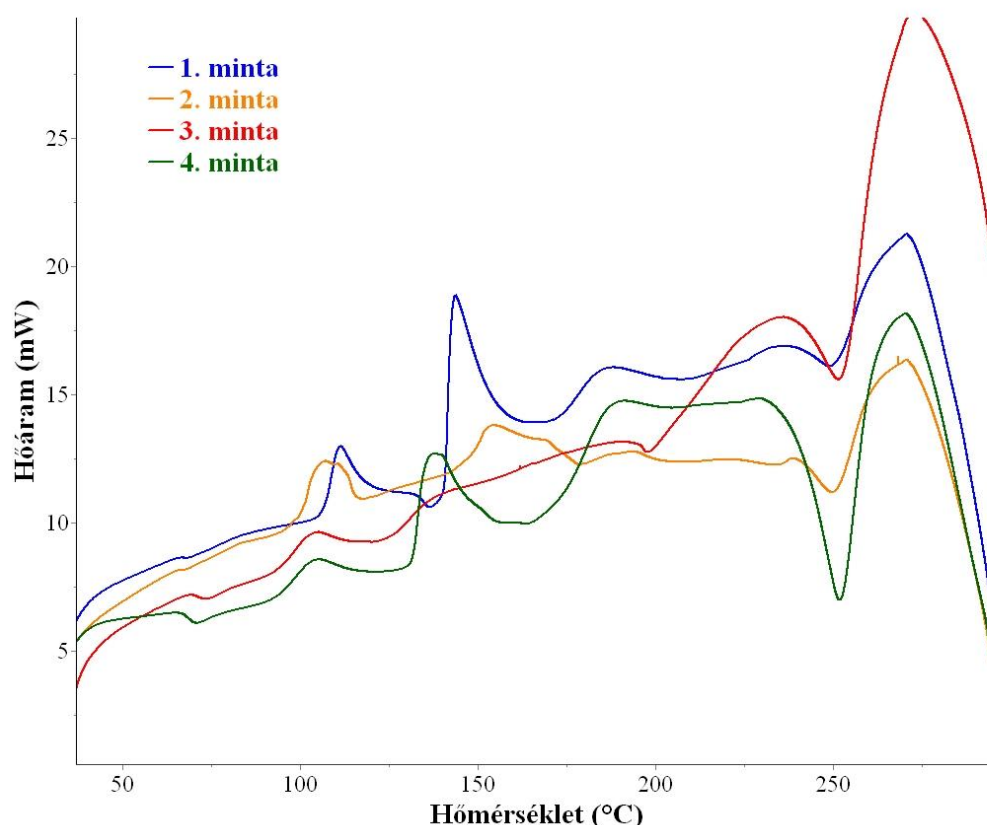
49. ábra: 4. minta

A vizsgálat elvégzése során az *Avrami exponens* (n) hőmérsékletfüggésére voltam kíváncsi, melynek megállapítására a már korábban ismertett Ozawa-féle megközelítés csak korlátozottan volt alkalmas. Ennek kiküszöbölésére egy többparaméteres minimumkeresési probléma megoldásával próbálkoztam. A módszert főként csak az Avrami exponens hőmérsékletfüggési tendenciájának vizsgálatára alkalmaztam. A kapott eredmények alapján messzemenő következtetéseket csak a minimumkereső eljárás további optimalizálása és folytatólagos vizsgálatok elvégzése után vonhatunk le.

4.8. Az oxidatív atmoszféra hatása a minták termikus stabilitására és kristályosodására

A polimerek termikus stabilitásának oxidatív körülmények közötti vizsgálata a gyakorlati felhasználást tekintve igen fontos. Olyan felhasználási területeken, ahol a polimer jelentősebb hőhatásnak van kitéve, az ellenállóság szempontjából kiemelt hangsúllyal bír a jó hőálló tulajdonságú polimerek, illetve kompozitok kifejlesztése. A közlekedésben, sporteszközök gyártásában, illetve az elektronikában alkalmazott kompozitoknál is fokozott hőszállalással kell számolni, így fontos, hogy a szerkezete ne változzon jelentősen a hőmérséklet növekedésére. A polimerek termikus stabilitásának és kristályosodásának vizsgálata oxidatív atmoszférában végzett differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálattal kivitelezhető.

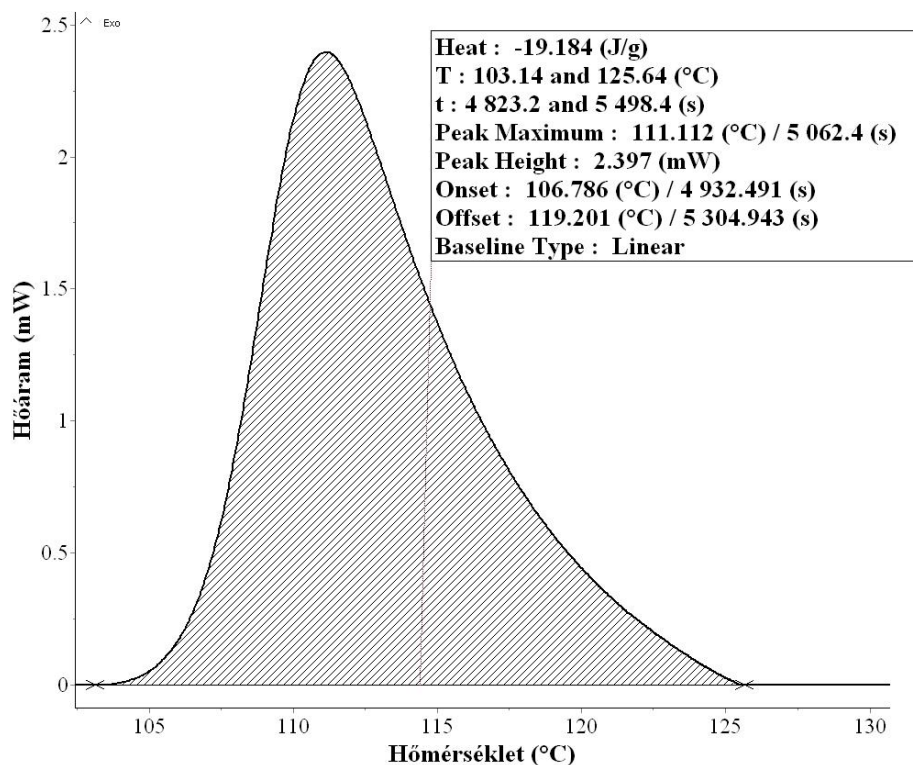
A minták vizsgálatát 2 K/perces felfűtési sebesség mellett végeztem, atmoszférikus viszonyok mellett, oxidatív körülmények között. A kapott DSC görbéket a 46. ábra szemlélteti, míg a kiértékelt kristályosodási csúcsokat a 47-50. ábrák szemléltetik.



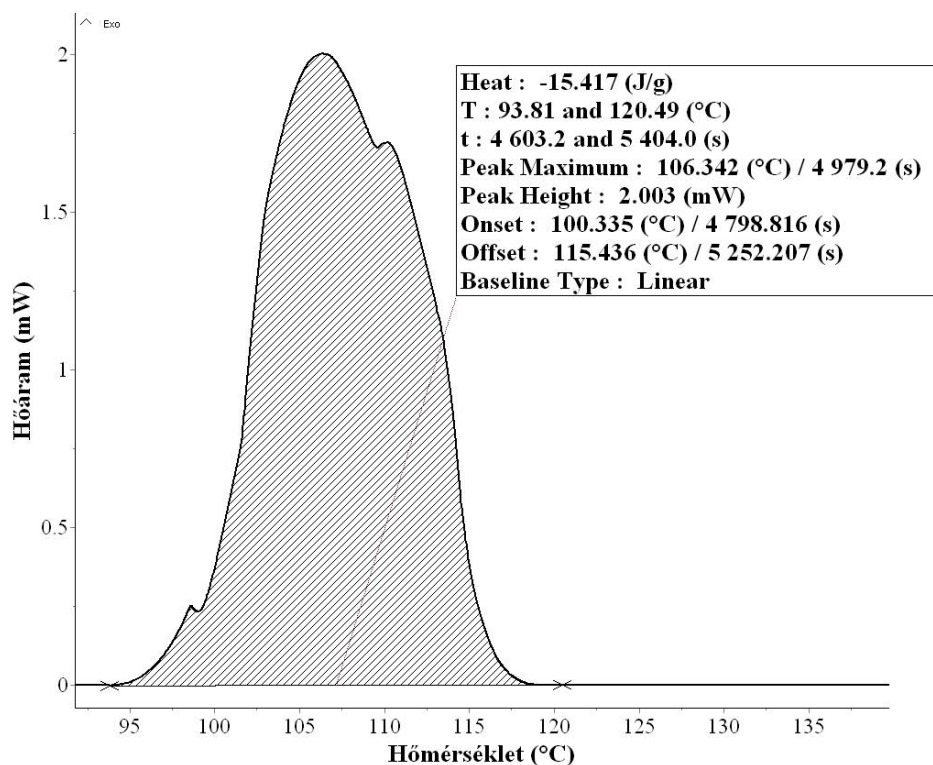
50. ábra: A minták DSC görbéi oxidatív atmoszférában végzett mérésekkel

A DSC görbéken oxidatív folyamatokat leíró exoterm csúcsok jelentek meg a kristályosodási átmenetet követő szakaszban. Elmondható, hogy az alkalmazott erősítőanyag nem javította

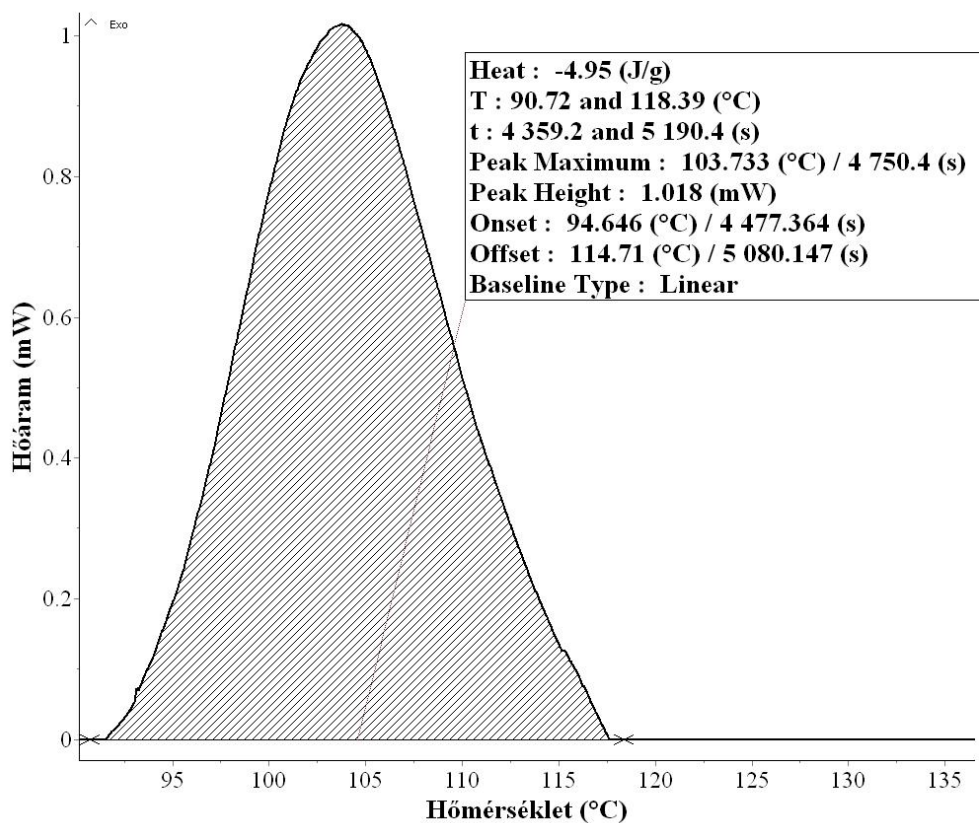
számottevő mértékben a minták termikus stabilitását. A minták hőállóságának javítására feltehetőleg további adduktumokat kell alkalmazni a gyártás során, ezáltal tovább erősítve a mátrix és a szén nanocső közötti kölcsönhatást.



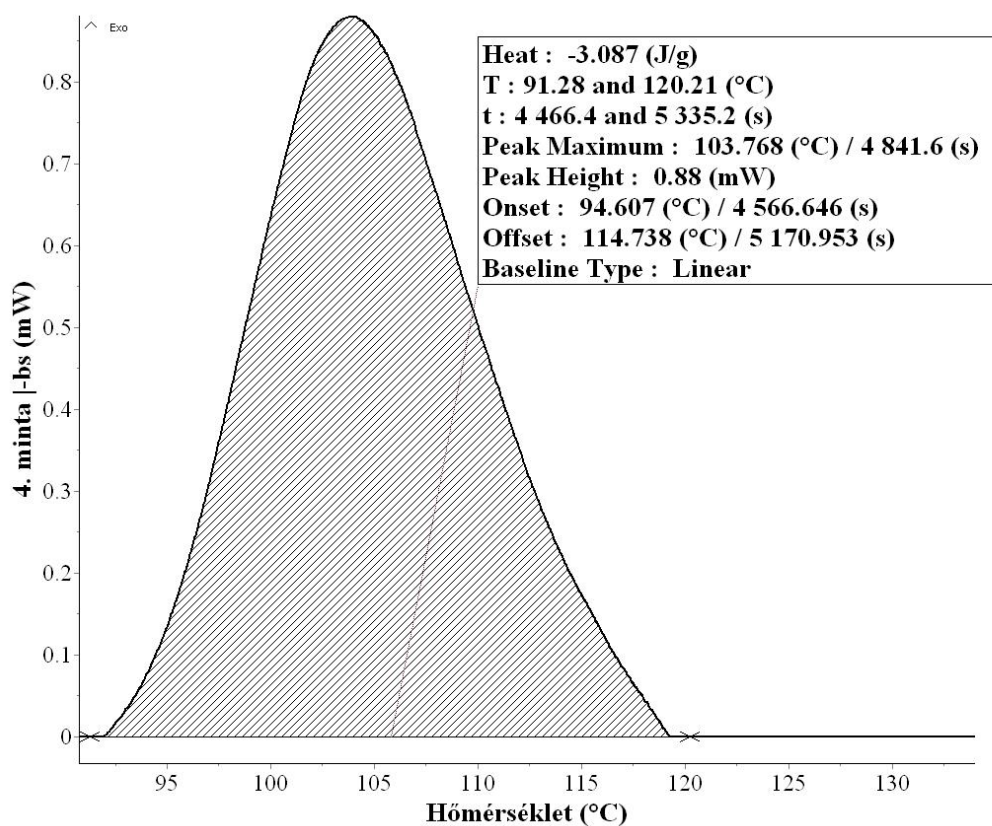
51. ábra: Az 1. minta kristályosodási tartománya oxidatív atmoszférában



52. ábra: A 2. minta kristályosodási tartománya oxidatív atmoszférában



53. ábra: A 3. minta kristályosodási tartománya oxidatív atmoszférában



54. ábra: Az 4. minta kristályosodási tartománya oxidatív atmoszférában

	Kristályosodás inert atmoszféra			Oxidatív atmoszféra		
	Kezdeti (°C)	Befejeződése (°C)	Hő (J/g)	Kezdeti (°C)	Befejeződése (°C)	Hő (J/g)
1.minta	104,6	122,1	-20,7	103,1	125,6	-19,2
2.minta	97,5	119,4	-13,1	93,8	120,5	-15,4
3.minta	92,3	115,4	-10,8	90,7	118,4	-5
4.minta	92,6	121,5	-9,6	91,3	120,2	-3,1

20. táblázat: A minták kristályosodási tartományainak összehasonlítása 2 K/perces felfűtési sebesség mellett

Látható, hogy a minták oxidatív atmoszférában végbemenő kristályosodása az inert atmoszférában végzett mérések során kapott eredményekhez hasonló tendenciát mutat.

5. Összefoglalás

Dolgozatomban különböző összetételű poli(etilén-tereftalát) (PET) – szén nanocső (CNT) mintákat vizsgáltam differenciális pásztázó kalorimetriával. A vizsgálatok célja az üvegesedés, kristályosodás és olvadás sajtságainak feltárása volt. Az ipari vonatkozásai miatt kiemelt hangsúlyt kapott a vizsgálatok során a kristályosodási tartomány vizsgálata, mely elsősorban meghatározza a polimer kompozitból képzett szerkezet termikus paramétereit. A mérés során kapott DSC görbék kiértékelésére és vizsgálatára a *Setaram Calisto Processing* nevű termoanalitikai kiértékelő szoftvert alkalmaztam.

A mérési eredmények kiértékelését követően megvizsgáltam a kristályosodás körülményeit, valamint meghatároztam az általam vizsgált minták kristályosodásának leírására legmegfelelőbb kinetikai modellt. Egy mintán bemutattam a kristályosodási kinetika leírására használt paraméterek számítási módját, melyhez *Microsoft Excel* és *MATLAB* számítógépes szoftvereket alkalmaztam.

Vizsgáltam az *Avrami exponens* hőmérséklet hatására történő megváltozásának tendenciáját a mért adatokhoz történő, minimumkeresési eljárással kivitelezett illesztés segítségével. A szimuláció során az *Avrami-féle sebességi állandó* (k) hőmérséklet az Arrhenius összefüggés alapján vettem figyelembe és az abban szereplő paramétereket is illesztettem (k_0, E_a). A vizsgálat során hasonló tendenciákat kaptam, mint a klasszikus módszerek esetén.

A minták termikus stabilitásának megállapítására oxidatív atmoszférában is végeztem méréseket, melynek eredményeként azt kaptam, hogy az erősítő anyag hatására nem történt jelentős változás.

A mérések eredményeként egyértelműen látszott, hogy a tiszta PET kristályosodási tulajdonságai javulnak a szén nanocső segédanyag hozzáadásával. A kristályosodási tulajdonságok ismeretében már lehetővé válik az ipar számára az adott alkalmazásra legmegfelelőbb polimer kompozit összetétel megtalálása.

Célom, hogy további kalorimetriás mérések végzésével pontosítsam a kapott eredményeket, illetve elektronmikroszkópos és röntgen krisztallográfiás képekkel támasszam alá azokat. A kristályosodás kinetikai leírásának módszerein további irodalmak felkutatásával szeretnék pontosítani. Az általam kidolgozott illesztési módszert további optimalizálással szeretném javítani. A gyakorlati életben is közvetlenül felhasználható eredmények prezentálásával kívánom leírni a kristályosodás során lejátszódó fizikai folyamatokat.

6. Hivatkozások

1. Dallos, A., *Termodinamikai mérések*. Egyetemi Jegyzet.
2. Halász, L., Zrínyi, M, *Bevezetés a polimerfizikába*. 1989, Budapest: Műszaki Könyvkiadó.
3. Bodor, G., *A polimerek szerkezete*. 1982, Budapest: Műszaki Könyvkiadó.
4. Bower, D.I., *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge Cambridge University Press.
5. Liszi, J., *Fizikai Kémia*. 1993, Veszprém: Pannon Egyetemi Kiadó.
6. Atkins, P.W., *Fizikai Kémia I. Egyensúly*. 1990.
7. Serfőző, J., *Műanyagok tulajdonságai és vizsgálata I*. 1971, Budapest: Műszaki Könyvkiadó.
8. Bodor, G., Vas, L. M., *Polimer anyagszerkezettan*. 1995, Budapest: Műegyetem Kiadó.
9. Ádámné Major, A., *Többfalú szén nanocső tartalmú polimer nanokompozitok előállítása és tanulmányozása*. Műszaki Anyagtudományi Kar, Polimermérnöki Tanszék, Miskolc, 2011(Doktori (PhD) értekezés).
10. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics, Volume 3: Crystal Melting*. 1980: Academic Press.
11. Hoffman D.; Weeks, J.J., *Res. Nat. Bur. Stand.* 1962.
12. Hodge, I.M. and A.R. Berens, *Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 2. Mathematical modeling*. *Macromolecules*, 1982. **15**(3): p. 762-770.
13. Safell, J.R., *Analysis of DSC Thermal Curves for Assigning a Characteristic Glass Transition Temperature, Dependent on Either the Type or Thermal History of the Polymer*. Assignment of the Glass Transition, 1994: p. 137-150.
14. Thomas, C.L., *Use of multiple heating rate DSC and modulated temperature DSC to detect and analyze temperature-time-dependent transitions in materials*. American Laboratory, 2001.
15. Tropin, T.V., J.W.P. Schmelzer, and C. Schick, *On the dependence of the properties of glasses on cooling and heating rates: I. Entropy, entropy production, and glass transition temperature*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011. **357**(4): p. 1291-1302.
16. Crichton, S.N. and C.T. Moynihan, *Dependence of the glass transition temperature on heating rate*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988. **99**(2-3): p. 413-417.
17. Antoniadis, G., et al., *Kinetics study of cold-crystallization of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes*. *Thermochimica Acta*, 2009. **493**(1-2): p. 68-75.
18. Papageorgiou, G.Z., et al., *Effect of clay structure and type of organomodifier on the thermal properties of poly(ethylene terephthalate) based nanocomposites*. *Thermochimica Acta*, 2014. **576**(0): p. 84-96.
19. Matusita, K., Konatsu, T; Yokota, R., *J. Mater. Sci.* 1984.
20. Málek, J., *The kinetic analysis of non-isothermal data*. *Thermochimica Acta*, 1992. **200**(0): p. 257-269.
21. Málek, J., *A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermoanalytical data*. *Thermochimica Acta*, 1989. **138**(2): p. 337-346.
22. Bánhegyi, G., *Poli(etilén-tereftalát) (PET) újrafeldolgozása a tulajdonságok javításával* 2005.
23. Kürti, J., *Szén nanocsövek*. *Fizikai szemle*, 2007. **2007/3**.
24. Biró, L.P., *Újszerű szén nanocső architektúrák*. "Magyar tudomány", 2003.
25. Kissinger, H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. *Analytical Chemistry*, 1957. **29**(11): p. 1702-1706.
26. Ozawa, T., *Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis*. *Journal of Thermal Analysis*, 1970. **2**(3): p. 301-324.
27. Zhang, Z., C. Xiao, and Z. Dong, *Comparison of the Ozawa and modified Avrami models of polymer crystallization under nonisothermal conditions using a computer simulation method*. *Thermochimica Acta*, 2007. **466**(1-2): p. 22-28.
28. Adler, I., et al., *An implementation of Karmarkar's algorithm for linear programming*. *Mathematical Programming*, 1989. **44**(1-3): p. 297-335.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni az odaadó segítő munkát témavezetőimnek dr. Dallos Andrásnak és Capári Dánielnek, akik sokat segítettek a dolgozatom elkészítésében, dr. Varga Csillának, aki biztosította számomra a vizsgálatokhoz használt mintákat, illetve szeretném kifejezni hálámat a Pannon Egyetem Fizikai Kémiai Intézeti Tanszékén velem együtt dolgozó munkatársaimnak, barátaimnak az odaadó munkáért és szakmai háttérért.

A munka a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 projektkeretében.

Veszprém, 2014. április.