



**XXXII. OTDK
2015**

Kémia és Vegyipar Szekció



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

Szerző:

Dörgő Gyula

Vegyésszmérnök BSc szak, III. évfolyam

Témavezető:

Dr. Dallos András, Capári Dániel

Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék, Kémia Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

2014

Tartalom

Absztrakt	1
Abstract	2
1. Bevezetés	3
2. Irodalmi összefoglaló	4
2.1. Kalorimetria	4
2.2. Polimerek	6
2.2.1. Polimerek fizikai állapotai	7
2.2.2. Fázisátalakulások jellemzése.....	7
2.2.3. Polimerek rugalmassága, az üvegesedés	9
2.2.4. Polimerek rendezett szerkezete, a hidegkristályosodás és az olvadékból történő visszakristályosodás	10
2.2.5. A kristályosodási kinetika vizsgálata	14
2.2.6. A rendezett szerkezet megszűnése, az olvadási tartomány	20
2.3. A fázisátalakulások kalorimetriás vizsgálata	21
2.3.1. Az üvegesedési tartomány.....	21
2.3.2. A hidegkristályosodás és az olvadékból történő visszakristályosodás vizsgálata.....	21
2.3.3. Az olvadási tartomány vizsgálata.....	22
2.4. A vizsgálati minta.....	23
2.4.1. Poli(etilén-tereftalát)	23
2.4.2. A szén nanocső.....	24
2.4.3. A kompozitok.....	26
3. Kísérleti rész	27
3.1. A kísérletek során alkalmazott mérőberendezés leírása.....	27
3.2. NETZSCH STA 409 CD készülék működési elve.....	31
3.3. A vizsgált minták	36
3.4. A mérések menete	38
3.5. Kiértékelés.....	38

4. Eredmények értékelése	38
4.1. Az üvegesedési tartomány	39
4.2. A hidegkristályosodási tartomány	42
4.3. Az olvadási tartomány	44
4.4. A visszakristályosodási tartomány	46
4.5. A minták kristályossági foka	47
4.6. Az eltérő felfűtési sebesség hatásának vizsgálata.....	48
4.7. A kristályosodás kinetikájának vizsgálata	51
4.7.1. A Kissinger-módszer	52
4.7.2. Az Ozawa-Flynn-Wall (OFW) módszer	54
4.7.3. A kristályosodás mechanizmusának vizsgálata	56
4.7.4. A hidegkristályosodásra jellemző kinetikai paraméterek meghatározása.....	58
4.8. A hidegkristályosodásra jellemző kinetikai paraméterek	62
4.9. A visszakristályosodás kinetikai vizsgálata.....	63
4.9.1. Az aktiválási energia meghatározása a Friedman-módszerrel	63
4.9.2. A visszakristályosodás kinetikai paramétereinek meghatározása.....	64
5. Összefoglalás	67
6. Hivatkozások.....	68
Köszönetnyilvánítás	71

Absztrakt

A poli(etilén-tereftalát) (PET) 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 műszalak készítésében, illetve kiváló villamos tulajdonságainak köszönhetően az elektronika területén is. Ezen kedvező tulajdonságainak köszönhetően növekedett meg nagymértékben a PET felhasználása a mindennapi használati tárgyak gyártásában, ami természetesen a PET alapú hulladékok kezelésének és újrahasznosításának problémáját is maga után vonta.

A PET termikus paramétereit (pl. üvegesedési és kristályosodási sajátságok) elsősorban a szilárd rendszer kristályossági foka határozza meg, melyet különböző erősítőanyagokkal, például szén nanocsövekkel (CNT) befolyásolhatunk. Az erősítő anyagok nagymértékben javítják a polimer 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 újrahasznosított PET bázisú 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, olvadási, valamint olvadékból történő visszakristályosodási hőmérséklet-tartományát, és ezen átalakulásokat kísérő hőeffektusokat. Mivel a PET bázisú termékek felhasználását nagyban a kristályossági fok határozza meg, így részletesen vizsgáltam a hidegkristályosodási és olvadékból történő visszakristályosodási folyamatok kinetikáját is.

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 projekt keretében.

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) are very attractive nanoreinforcing fillers to fabricate polymer nanocomposites with good mechanical properties and structural characteristics. The combination of small quantities of CNT with common thermoplastic polymers, like poly(ethylene terephthalate), PET, which is a widely used polyester resin because of its good mechanical properties and recyclability, can improve the physical properties of polymer nanocomposites. However, the CNT content can change the thermal properties (glass transition, melting and cold non-isothermal crystallization behavior) of CNT-reinforced PET nanocomposites. The glass transition temperature and the cold crystallization have important technological relevances in fabrication and mechanical properties of the products.

This work demonstrates that the thermal properties, crystallinity and crystallization kinetics of PET/CNT nanocomposites are strongly dependent on the concentration of the CNT in the PET matrix. The thermal properties of CNT-reinforced PET nanocomposites having 0.85 wt/wt%, 1.4 wt/wt%, 2.62 wt/wt% and 4.88 wt/wt% CNT contents were investigated by a NETZSCH STA 409 CD Simultaneous Thermal Analyzer using DSC and sample temperature controller mode with constant heating rates (10 K/min) and inert (Ar) atmosphere with 30 ml/min flow rate. The differential heat-flux of the thermal processes was recorded in the temperature range of 20-300 °C.

The authors gratefully acknowledge the support of the Hungarian State and European Union under the TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 project.

1. Bevezetés

Napjainkban, a különböző iparágakban, ahol széles körben alkalmaznak műanyagokat, egyre inkább előtérbe kerülnek a polimer bázisú kompozitokkal kapcsolatos kutatások. A kompozitok termikus tulajdonságait döntő mértékben befolyásolja a polimer és a segédanyag közötti interakció, ezért a megfelelő összetevők kiválasztása, illetve az optimális gyártási folyamat kidolgozása kiemelt fontosságú szerepet kap. Ezek meghatározására kiváló lehetőséget nyújt a minták differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálata.

A polietilén-tereftalát (PET) széleskörű elterjedését és egyre nagyobb mértékű felhasználását többek között kitűnő mechanikai tulajdonságainak, kémiai ellenállóságának, színezhetőségének és nagyfokú termikus stabilitásának köszönheti. A nagyobb mennyiségben történő felhasználás azonban magával vonta a PET alapú hulladékok kezelésének és újrahasznosításának problémáját is. Mivel a műanyag hulladékok a világ meghatározó részén, használaton kívüli szárazföldi területekre vagy a tengerekbe kerülnek elhelyezésre, ennek a problémának a megoldása kiemelt fontosságú, hiszen ez a fajta hulladék elhelyezés egyaránt káros a felszíni és talajvizekre, termőtalajra, valamint az élővilágra is. Természetesen az elsődleges cél a probléma megoldása kapcsán az újrahasznosítás. A folyamat során nagy jelentőséggel bír a termék hasznosíthatóságát nagyban elősegítő kristályossági fok, valamint a mechanikai és a termikus tulajdonságok javítása. A Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén szén nanocső hozzáadásával vizsgálják az erősítőanyag hatását ezen jellemzőkre és ezáltal a termék tulajdonságaira. 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 kalorimetriás méréseket végeztem az eltérő mennyiségű erősítőanyagot tartalmazó poli(etilén-tereftalát) minták fázisátalakulásainak kalorikus tulajdonságainak meghatározására, valamint a végbemenő kristályosodási folyamatok mechanizmusának kinetikai 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.

Izoterm kaloriméterek: 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 mellékreakció is lezajlik. Ilyenkor a referenciaterben olyan rendszert kell létrehozni, amelyben csak a mellékreakció megy végbe, így a mért hőmérséklet-különbség már csak a főreakciókra lesz jellemző. A fent ismertetett kaloriméter típusoktól eltérően, ha a kaloriméter hőmérsékletét előre megadott program szerint vezéreljük, akkor pásztázó kalorimetriáról beszélünk.

Pásztázó kaloriméter: a kaloriméter hőmérsékletét előre megadott program szerint vezéreljük, és ezzel párhuzamosan mérjük a mintában zajló folyamatok hőjét. A pásztázó kaloriméterek differenciális elven és hőmérséklet kompenzációval működnek, és igen széles hőmérséklet tartományban használatosak. A differenciális, vagy más néven *Calvet* elven működő kaloriméterekben végbemenő, hőszinezettel 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 különbséggel, 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, például termodinamikai mérések tanulmányozása, adszorpciós vizsgálatok, fajlagos hőkapacitás, reakcióhő vagy a fázisátalakulásoknál fellépő kalorikus jelenségek mérése [1].

2.2. Polimerek

Napjainkban szinte bármely felhasználási területen találkozunk polimerekkel és kompozitjaikkal, legyen szó a minket körülvevő mindennapi használati tárgyainkról, a közlekedésről, építészetéről vagy akár az egészségügyről, az itt felhasznált szerkezeti anyagok között egyre nagyobb mértékben megtalálhatóak. Fontos azonban tisztáznunk, hogy a polimer megnevezés nem ekvivalens a műanyag kifejezéssel, hiszen a mesterségesen előállított műanyagok mellett léteznek természetes alapú mesterséges polimerek is, ilyen például a textiliparban alkalmazott viszkóz, illetve ismerünk természetes polimereket is, mint a cellulóz vagy a fehérje. 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 és ezeket az építőelemeket primer kémiai kötések kapcsolják össze.

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. A fehérjemolekulák izomerjeinek a száma gyakorlatilag végtelen, de ez a szám már egyszerűbb szerkezetű polimereknél is igen nagy lehet, mely megsokszorozódik, ha a molekula térszerkezetéből adódó változásokat is figyelembe vesszük. 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 [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 sajátosságok 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 eközben 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

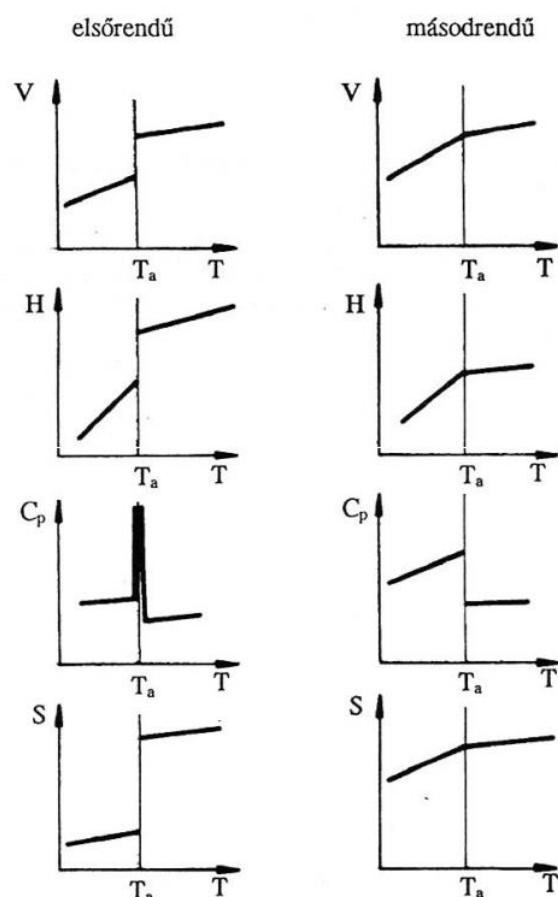
Ha a kémiai potenciál első deriváltjai folytonosan, de a második deriváltak ugrásszerűen változnak, akkor másodrendű fázisátalakulásról beszélünk. A kémiai potenciál azonos meredeksége azt is jelenti, hogy a V és az S nem változnak az átalakuláskor. A másodrendű fázisátalakulások jellemzésére szolgáló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

A V , a H , a C_p és az S hőmérséklet függését az első- és másodrendű fázisátalakulások esetén az 1. ábra szemlélteti.



1. **ábra:** A térfogat az entalpia a hőkapacitás és az entrópia hőmérsékletfüggése az első és másodrendű fázisátalakulások esetén [5]

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 helyüktől, 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 közös 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 és az olvadékból történő visszakristályosodás

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.

Azt a hőmérséklettartományt, ahol a folyékony halmazállapotban lévő polimerek visszanyerik szilárd szerkezetüket visszakristályosodási tartománynak nevezzük. A folyamat során kristályosodó részecskék (szferolitok) jelennek meg a polimer különböző helyein, melyek a

folyamat előrehaladtával az időben nőnek, ahogyan azt a klasszikus nukleáció-növekedés elmélet is jellemzi.

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

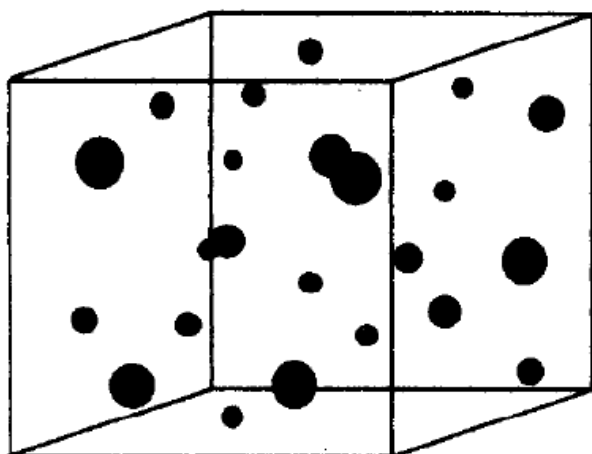
A kristályosodás során létrejövő lánchibák főleg a krisztallitok szélén alakulnak ki, ezért a kristályokat többnyire amorf fázis köti össze, emiatt beszélhetünk részlegesen kristályos polimerekről. A részlegesen kristályos polimerek általában keményebbek, ütésállóbbak és szilárdabbak, mint az amorf polimerek.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

A kristályosodási folyamat jellemzése

A kristályosodási fázisátalakulást a következő általános kinetikai egyenlettel lehet jellemezni:

$$X = X(t, T) \quad (7)$$

X a kristályosság mértéke, ami a kialakult kristályszerkezet és a teljes tömeg arányát fejezi ki a kristályképződés kezdete óta eltelt idő (t) és hőmérséklet (T) függvényében. A polimer egy térfogategységében kialakuló kristályszerkezetet a 2. ábra illusztrálja. A kristályosság mértéke a 8. egyenlet szerint definiálható.



V_0 – az olvadt polimer térfogata
 n - a kristályosodó részecskék száma
 V_i - az egyes részecskék térfogata

2. ábra: Az amorf szerkezetben kialakuló kristályok [8]

$$X = \frac{\text{kristályosodott részecskék tömege}}{\text{polimer teljes tömege}} = \frac{\rho_k \sum V_i(t)}{\rho_f V_0} \quad (8)$$

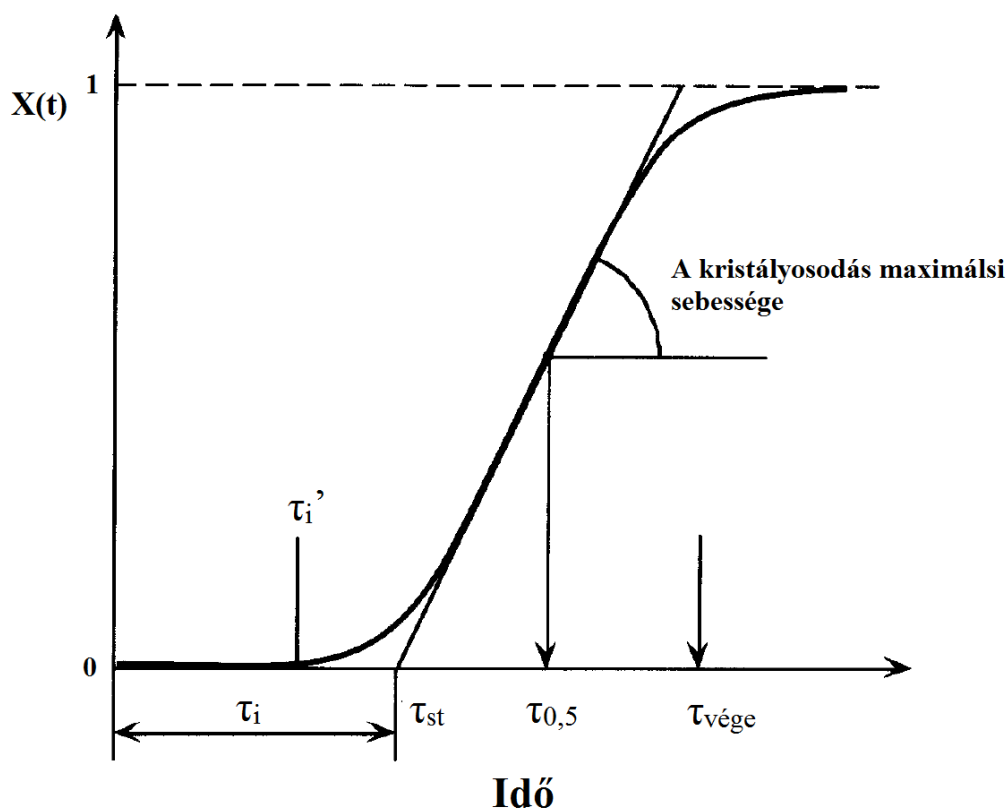
ρ_k a kristályszerkezet, ρ_f a pedig a folyadék sűrűsége, n a kristályosodó részecskék száma. Ha tekintjük a két szélsőséges állapotot, $t=0$ esetén $\sum V_i(0)=0$, ekkor $X=0$, míg $t=\infty$ $\sum V_i(\infty) = V_0 \rho_f / \rho_k$, azaz $X=1$. A fémek kristályos szerkezetével ellentétben a polimerek esetében a sűrűség a kristályosodási hőmérséklet és más tényezők függvénye, mely változhat az idővel és a hellyel a szferoliton belül. Emiatt különbséget kell tennünk az eddig definiált kristályossági fok, és a kristályosodottság mértéke között, ami egy jól mérhető mennyiség, és nincs közvetlen kapcsolatban a kristályossági fokkal.

A kristályosodási átalakulás időbeli lefolyásának vizsgálata során azzal a feltételezéssel élünk, hogy a folyamat pillanatnyi sebessége csak a hőmérséklet és a kristályos hányad függvénye, és független a rendszer termikus előéletétől (9. egyenlet) [9].

$$\frac{dX}{dt} = \frac{h(T)}{g(X)} \quad (9)$$

A $h(T)$ csak a hőmérséklet, míg $g(X)$ csak az átalakult mennyiség függvénye. Ezen függvényeket a klasszikus nukleáció-növekedés elmélet szerint is értelmezhetjük. Ezek a függvények leírják a kristályosodás mikroszkópikus kinetikáját, a molekuláris mozgások és kölcsönhatások alapján.

A folyamat makroszkópikus vizsgálata egy kísérleti eredmény példáján értelmezhető, melyet a 3. ábra szemléltet.



3. ábra: A kristályosodási folyamat sematikus diagramja az idő függvényében [8]

A 3. ábra egy jellegzetes mérési eredményen keresztül szemlélteti a kristályosodási folyamatot. A görbe középső lineáris szakaszára illesztett egyenes a következő információkat hordozza magában:

1. Az egyenes meredeksége a kristályosodás maximális sebességét adja meg $((dX/dt)_{max})$
2. Az egyenes és az x tengely metszéspontja, valamint a 0 időpont között eltelt időt adja a kristályosodásra jellemző inkubációs időt
3. Az $X=0,5$ -es értékhez tartozó időt definiáljuk a kristályosodás feléhez tartozó időpontnak ($\tau_{0,5}$)

Az inkubációs időnek egy másik szempont szerint tekinthetjük azt az időpontot is, ahol a görbe eltér a 0 értékről (τ_i'). Gyakorlati szempontból a kristályosodási folyamat végét a 10. egyenlet alapján számolhatjuk.

$$\tau_{vége} = 2(\tau_{0,5} - \tau_{st}) + \tau_i \quad (10)$$

Egy másik elmélet szerint a kristályosodás feléhez tartozó időpontot a görbe inflexós pontjához tartozó időpontként kapjuk. A két definíció $\pm 6\%$ -os eltéréssel megegyezik a $2,7 < m < 4$ -es tartományban, ahol az m paraméter az Avrami exponens. Az inkubációs idő meghatározására példaként Flory és társai a kristályosodó részecskék optikai mikroszkóp segítségével megfigyelteket használták fel a polietilén kristályosodási kinetikájának vizsgálata során [10]. Ezek alapján az inkubációs idő a túlhűtött állapotban lévő polimerben a kritikus egyensúlyi magméret eléréséhez szükséges időként definiálható.

2.2.5. A kristályosodási kinetika vizsgálata

A polimer kompozitok kristályosodási folyamatára jelentős befolyást gyakorolnak az előállítási körülmények, ezért a megfelelő kinetikai modellezés fontos információkkal szolgálhat a gyártási eljárások tervezése során.

A kizárólagosan a hőmérsékletváltozás által kiváltott kristályosodási folyamat leírására az irodalomban három fő módszer szerepel.

1. *Izoterm kristályosodási kinetika*
2. *Konstans fűtési sebesség mellett vizsgált kinetika*
3. *Nem lineáris felfűtési sebesség mellett vizsgált kinetika*

Munkám során konstans fűtési sebességek mellett vizsgáltam a kinetikai folyamatokat, így a továbbiakban ezt a vizsgálati módszert ismertetem részletesen.

A konstans fűtési sebesség mellett történő kristályosodás leírására különböző elméletek születtek, mint például a Nakamura és Ziabicki-féle [11], vagy a Harnisch és Muschik-féle tárgyalás [12], illetve az általam is alkalmazott Ozawa-féle kinetikai leírás [13].

A szilárdfázisbeli átalakulások gyakran egy egylépéses kinetikai egyenlettel írhatóak le, melyet a 11. egyenlet szemléltet:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (11)$$

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. Az átalakulás mértékét (α), a vizsgált időpillanatig kialakult kristályszerkezet képződése során felszabadult hő és a teljes folyamatot kísérő hőmennyiség hányadosaként kapjuk (Q_c a mért kristályosodási hő) (12. egyenlet):

$$\alpha = \frac{1}{Q_c} \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt \quad (12)$$

A reakciósebességi állandó explicit hőmérsékletfüggését kapjuk, ha a $k(T)$ -t a 13. összefüggésben szereplő Arrhenius egyenlettel helyettesítjük:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (13)$$

ahol A (preexponenciális tényező) és E (aktiválási energia) az Arrhenius-paraméterek, és R az egyetemes gázállandó. Anizoterm körülmények esetén a $d\alpha/dt$ a 13. 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 14. egyenlet is mutatja:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\varphi}{\Delta H_c} \quad (14)$$

ahol ΔH_c megfelel a kristályosodási folyamat során végbemenő teljes entalpiaváltozásnak.

A kristályosodás aktiválási energiájának meghatározása

A kristályosodási folyamat fontos paramétere az aktiválási energia. A kristályosodási folyamatokra irányuló kalorimetriás vizsgálatok alapját az a feltételezés képezi, hogy az eltérő felfűtési sebességek során ugyan jelentősen változhat a kristályosodási hőmérséklet és entalpiaváltozás, az aktiválási energia azonban az adott rendszerre felfűtési sebességtől függetlenül állandó.

Ezt a feltételezést használják ki az aktiválási energia meghatározására gyakran alkalmazott, úgynevezett izokonverzionális módszerek [14]. Az egyik legelterjedtebb mód a kristályosodás aktiválási energiájának meghatározására a Kissinger-módszer. A módszer az exoterm kristályosodási csúcs maximumához (kristályosodási hőmérséklet (T_{cc})) tartozó aktiválási energia értékét adja meg:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{cc}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_{cc}}\right) - \frac{E_{cc}}{RT_{cc}} \quad (15)$$

Ha az egyenletben szereplő $\ln\left(\frac{\beta}{T_{cc}^2}\right)$ tagot a kristályosodási csúcshoz tartozó hőmérséklet reciprokanak függvényében ábrázoljuk az egyes felfűtési sebességek esetén, akkor a kapott adatsorra illesztett egyenes meredekségéből az aktiválási energia értékét (E_{cc}) számolni tudjuk.

A szakirodalom alapján az aktiválási energia meghatározására szintén gyakran alkalmazott másik módszer az Ozawa, Flinn és Wall által kidolgozott eljárás (OFW). Ez az izokonverzionális módszer már nem csak a csúcshőmérsékletéhez tartozó aktiválási energia értékét adja meg, hanem alkalmas a különböző konverziófokokhoz tartozó aktiválási energia értékek számítására, így alkalmas az aktiválási energia folyamat során végbemenő változásának a nyomon követésére is. Az eljárás során egy adott konverzióértékhez (α) tartozó, különböző felfűtési sebesség mellett mért hőmérsékletértékek reciprokának függvényében ($1/T$) kell ábrázolni a felfűtési sebesség logaritmusát ($\ln(\beta)$), majd az így nyert pontokra illesztett egyenes meredekségéből a keresett aktiválási energia már meghatározható. A módszer alapjául a 16. egyenletben szereplő összefüggés szolgál:

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{Af(\alpha)}{(da/dt)} \right] - \frac{E_{cc}}{RT} \quad (16)$$

Habár ezek az izokonverzionális módszerek egyszerűek és könnyen használhatóak az aktiválási energia meghatározására, felhasználhatóságuk nagyban korlátozott, mivel felhasználásuk alapvető feltétele a hőmérséklet lineáris változása és a pozitív felfűtési sebesség. Ezt könnyen beláthatjuk, hiszen hűtés esetén negatív felfűtési sebességet (azaz hűtési sebességet) kapunk, mely nem használható fel az általunk vizsgált értelmezési tartományban a logaritmikus tényező argumentumában. Sok korábbi publikáció ezt a problémát úgy oldotta meg, hogy elhagyta a negatív előjelet és a hűtési sebesség abszolút értékét használta a számításokhoz, azonban Vyazovkin rámutatott e módszer helytelenségére.

A felsorolt korlátozásokra jelent megoldást a Friedman által kidolgozott differenciális izokonverzionális módszert, ami megkerüli a negatív felfűtési sebesség problémáját és lehetővé teszi az aktiválási energia számítását különböző konverziófokok esetén, ahogyan azt az 17. egyenlet is mutatja:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (17)$$

Az egyenletben szereplő i index, a β_i felfűtési (hűtési) sebesség mellett végzett anizoterm kísérlet sorszáma utal, míg az E_{α} kifejezés az adott konverziófokokhoz tartozó aktiválási energiát jelképezi. Figyelembe véve a 12. egyenletet az adott konverzió értékig mért hő arányos a kristályosodást jellemző teljes entalpiaváltozás értékével, ahol az arányossági tényező az átalakulás konverziófoka. Ezek alapján a DSC görbén egy adott T_i hőmérsékletig felszabadult hő (Q) és a teljes kristályosodási entalpiaváltozás (Q_c) adja a kristályosodottsági konverzióértéket. Ezt behelyettesítve a 18. egyenletbe:

$$\ln\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[Q_c A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (18)$$

A kristályosodást leíró kinetikai modellegyenlet meghatározása

A kinetikai folyamatok részletesebb megismerése szükségessé teszi a kristályosodási folyamatot legjobb illeszkedéssel leíró modellegyenlet meghatározását. Erre a célra alkalmazhatóak a *Malek* által bevezetett $y(\alpha)$ és $z(\alpha)$ függvények [15, 16].

Malek megmutatta, hogy a $\varphi(t)$ és $\varphi(T)$ függvények arányosak az $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvényekkel, amelyeket a DSC görbe 19. és 20. összefüggésekben szemléltetett egyszerű transzformációjával kapunk, anizoterm körülmények között:

$$y(\alpha) = \varphi \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right) \quad (19)$$

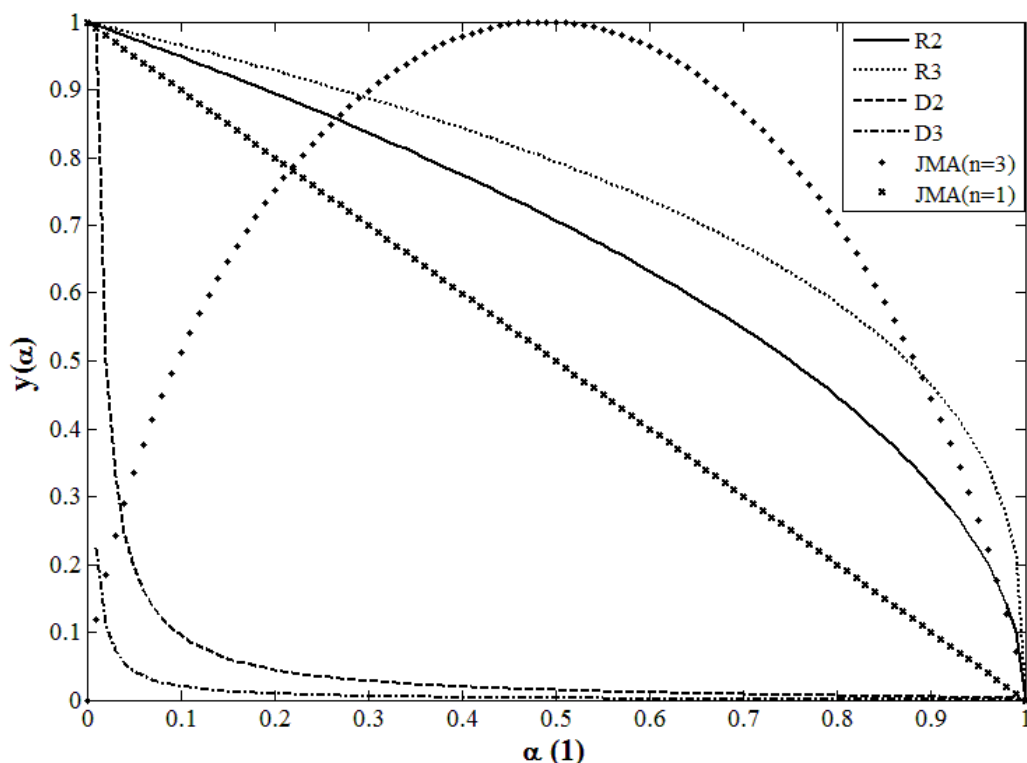
$$z(\alpha) = \varphi T^2 \quad (20)$$

Gyakorlati okokból az $y(\alpha)$ és $z(\alpha)$ függvényeket normáljuk a [0,1] tartományra. A bemutatott $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvények maximumát α_M és α_p^∞ -vel definiáljuk. A $z(\alpha)$ függvény maximuma (α_p^∞) és a függvény karakterisztikája jellemző az egyes mechanizmusokat leíró modellek esetén.[17].

Az $y(\alpha)$ és a $z(\alpha)$ függvények segítségével meghatározhatjuk az adott kristályosodási folyamat kinetikájára felírható modellt. Az szakirodalomból gyűjtött alapvető kinetikai modelleket és az azokat leíró modellegyenleteket az 1. táblázat tartalmazza és a 4. ábra szemlélteti.

1. táblázat: A leggyakoribb kristályosodási modellek[15]

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



4. ábra: Az $y(\alpha)$ függvény jellemző alakja a különböző kristályosodási modellekre [15]

A Johnson-Mehl-Avrami modell

A polimer kompozitok kristályosodási kinetikáját rendszerint a *Johnson-Mehl-Avrami* (JMA) által létrehozott standard nukleáció-növekedés modell írja le a legjobb illeszkedéssel. A modell a konverzió mértékének (α) időfüggését a 21. egyenlet által leírt összefüggés alapján adja meg:

$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (21)$$

ahol k a kristályképződés sebességét kifejező *Avrami-állandó*, amely függ a hőmérséklettől, a nukleáció gyakoriságától és a kristálynövekedés mértékétől. A kitevőben lévő n az *Avrami-exponens*, ami a nukleáció gyakoriságát valamint 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. Az eredeti feltevés szerint az n *Avrami* kitevő értéke 1 és 4 közötti egész szám. 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 21. egyenletben szereplő összefüggés használata továbbra is érvényes az anizoterm kristályosodás kinetikájára. Az

Avrami sebességi egyenletet, melyet a 22. egyenlet szemléltet a 21. egyenlet idő szerinti differenciálásával kaphatjuk:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kn(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \quad (22)$$

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 [18]. Az általa megadott összefüggést a 23. egyenlet írja le:

$$\ln[- \ln(1 - \alpha)] = -n \ln(\beta) - 1,052m \frac{E_{cc}}{RT} + konstans \quad (23)$$

ahol α a kristályosodott frakció mennyisége adott hőmérsékletre, m és n pedig a nukleációs folyamattól és növekedési morfológiától függ. Itt n értéke egyenlő $(m+1)$ -gyel edzett üveg esetén, gócok hiányában, és n egyenlő m -mel jelentős számú gócot tartalmazó üveg esetén. Továbbá $m = 3$ a kristály részecskék három dimenziós növekedése esetén, $m = 2$ -vel két dimenziós, és $m = 1$ egy dimenziós növekedés esetén. Amennyiben az $\ln[- \ln(1 - \alpha)]$ összefüggést a hőmérséklet reciprokának $(1/T)$ függvényében ábrázoljuk, egy egyenest kell kapunk. Mindazonáltal ismeretes, hogy egy kettős logaritmust tartalmazó összefüggés kevésbé érzékeny az argumentumában történő apró változásokra, tehát továbbra is linearitás várható abban az esetben is, ha a *JMA* modell feltételei nem kielégítettek.

Figyelembe véve az 11-14. egyenleteket, a JMA modell kinetikai egyenlete a 24. összefüggésben leírt alakban adható meg:

$$\varphi = \Delta H_c A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (24)$$

ahol $f(\alpha)$ függvény egy algebrai kifejezése a JMA modellnek, amit a 25. egyenlet szemléltet:

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \quad (25)$$

Az $f(\alpha)$ függvénynek anizoterm körülmények között invariánsnak kell lennie a kísérleti paraméterekre, mit például a minta tömege és a felfűtési sebesség.

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 elsőrendű fázisátalakulás egy jól definiált hőmérsékleten rövid idő lefolyása alatt teljesen végbemegy, miközben a minta hőkapacitása végtelen, így hőmérséklete nem változik. 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, és sokkal inkább olvadási tartományról, mint olvadáspontról kell beszélni, amely a polimer jellegzetességeitől függően szűkebb vagy szélesebb lehet. A polimerek esetén definiálni lehet anyagi jellemzőként egy úgynevezett termodinamikai vagy egyensúlyi olvadáspontot. Ennek meghatározása extrapolációs módszerrel történik. (Gibbs–Thomson-közelítés [19], vagy a Hoffman–Weeks módszer[20]).

A polimerekben bekövetkező fázisátalakulásokat molekuláris szinten így egy rugalmas deformációval, egy gumirugalmas deformációval és egy maradandó deformációval (olvadással) tudjuk jellemezni. A rugalmas deformáció és az olvadás közösleges kismolekulájú anyagokon is megfigyelhető, azonban a gumirugalmas állapot kifejezetten csak a polimerekre jellemző. A szerkezetben itt felsorolt változásokat kísérő hőeffektusok segítségével a változások kalorimetriás vizsgálatok során nagy pontossággal nyomon követhetőek és vizsgálhatóak.

2.3. A fázisátalakulások kalorimetriás vizsgálata

2.3.1. Az üvegesedési tartomány

Egy bizonyos hőmérséklet alatt, a polimer-mátrix 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 entalpiaváltozással, de a fajlagos hőkapacitás (ΔC_p) megváltozik.

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 [21, 22]. A kísérleti körülményeket mindig pontosan rögzítenünk kell, mivel növelve a fűtési, illetve hűtési sebességet változik a T_g hőmérséklete [23-25].

2.3.2. A hidegkristályosodás és az olvadékból történő visszakristályosodás vizsgálata

A hidegkristályosodás a minta melegítése során, a visszakristályosodás pedig az olvadékból történő visszahűtés alkalmával végbemenő elsőrendű fázisátalakulás, mely során kialakul egy kristályszerkezet. Ez az átmenet a polimerek DSC vizsgálata során egy exoterm csúcsként jelentkezik. A görbe csúcshőmérsékletét tekintjük a kristályosodás hőmérsékletének (T_{cc} , T_{mc}), a görbe alatti terület pedig, melyet integrálással kaphatunk meg, a fázisátmenetet kísérő hőváltozással egyezik meg (ΔH_{cc} , ΔH_{mc}). Ezen értékek eltérhetnek különböző felfűtési sebességek, vagy azonos bázisú, de eltérő mennyiségű segédanyagot tartalmazó polimer kompozitok esetén [17]. Az ilyen kompozitok kristályosodási karakterisztikájának 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 [26]. Egy másik, a polimer minősítésére alkalmas paraméter a túlhűtési fok, amelyet az olvadási hőmérséklet és az olvadékból történő visszakristályosodás hőmérséklete közti különbséggel lehet megadni.

2.3.3. 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 csúcs alatti terület a minta olvadása során bekövetkezett entalpiaváltozással arányos, a csúcs legmagasabb pontjához tartozó hőmérsékleti érték pedig 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 kristályosság fok. A kristályossági fok tárgyalása során különbséget lehet tenni a mintában eleve jelenlévő és az olvadékból történő visszakristályosodás során kialakuló kristálytartalom között. A kiindulási mintában eredetileg jelenlévő kristályszerkezet módosul a hideg kristályosodás folyamata során, majd az olvadás során az így kialakult, teljes kristályszerkezet amorffá válik. Az olvadást kísérő hőváltozás és a kristályosodás során felszabadult hő értékének a különbsége megadja, hogy mennyi energia szükséges a kristályosodás előtt jelen volt kristályszerkezet olvadásához. Az így kapott értéket osztva a tiszta, 100%-ban kristályos PET olvadására vonatkozó irodalmi értékkel ($\Delta H_0=140$ J/g), megadható a polimer szerkezetében eleve jelenlévő kristályos forma részaránya. A számolás menetét a 26. egyenlet írja le. Az olvadékból történő visszakristályosodás során képződött kristálytartalom mennyisége a fázisátalakulást kísérő entalpiaváltozás (ΔH_{mc}), és a ΔH_0 irodalmi érték hányadosaként adható meg a 27. egyenlet szerint.

$$X_{cc} = \frac{\Delta H_m - abs(\Delta H_{cc})}{(1 - m_{CNT})\Delta H_0} \cdot 100\% \quad (26)$$

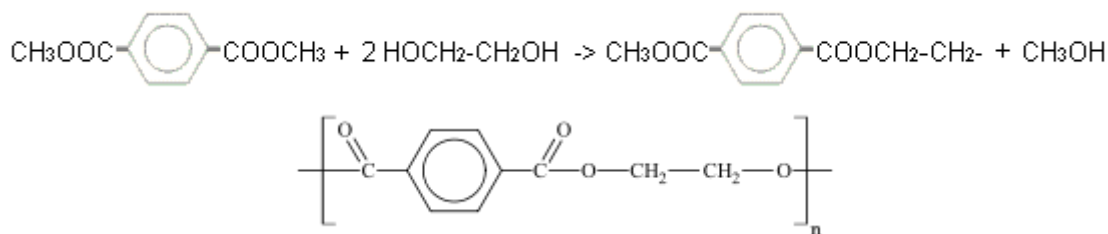
$$X_{mc} = \frac{\Delta H_{mc}}{(1 - m_{CNT})\Delta H_0} \cdot 100\% \quad (27)$$

A nevezőben lévő m_{CNT} a vizsgált minta szén nanocső tartalmát adja meg.

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 etilenglikol polikondenzációs reakciójával állítanak elő. A reakció egyenletet és a monomer képletét az 5. ábra szemlélteti.



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

A polimerizációfokot és ezzel együtt a molekulatömeget változó gyártási paraméterekkel, például különböző hőmérséklet és nyomás alkalmazásával 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 gyors hűlése miatt nincs idő a kristályosodásra, így a keletkezett polimer nagyban amorf szerkezetű. Ez a hiba javítható utólagos hőkezeléssel illetve nukleációs gócként szolgáló erősítőanyagok, például szén nanocső hozzáadásával [27], így a különböző felhasználási célok számára optimális szerkezet érhető el.

A PET legelterjedtebb, 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.

2. táblázat: A PET jellemző fizikai tulajdonságai

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

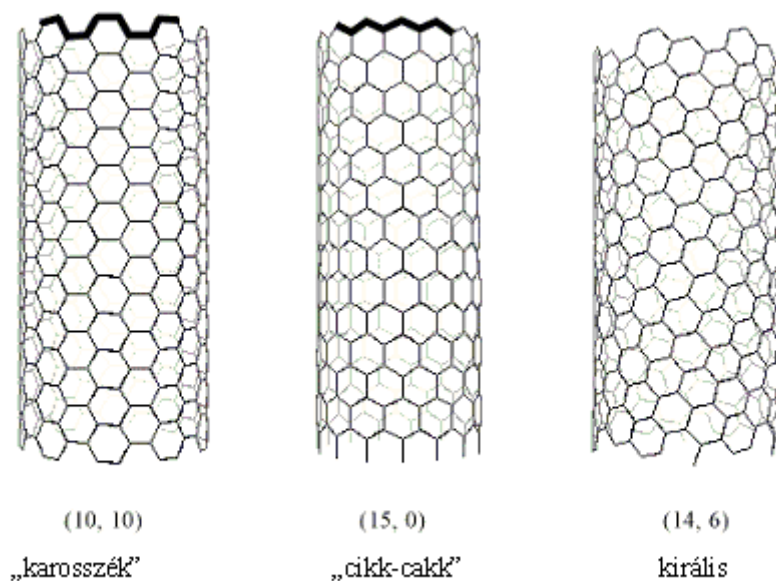
2.4.2. A szén nanocső

A szénnek, mint kémiai elemnek háromféle allotróp módosulata ismert: a grafit, a gyémánt és a fullerén. Míg a grafit és a gyémánt szerkezete régóta jól ismert, 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 tetraédres, 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 nanonszerkezetek 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 felfedezéséért 1996-ban Curl, Kroto és Smalley kémiai Nobel-díjat kaptak [28]. 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 ívkisüléses 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 [29]. 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 grafit síkból 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 tükörsík. A királis csövek esetében a cső tengelye és a hozzá legközelebbes szén-szén kötés 0° és 30° közötti szöget zár be.[29]

A különböző szén nanocső típusokat az 6. ábra szemlélteti.



6. ábra: A szén nanocsövek szerkezete [30]

2.4.3. A kompozitok

A polimerek szerteágazó felhasználási területéhez tartozó ideális tulajdonságok eléréséhez, mint a keménység, áttetszőség, ellenálló képesség, vezetőképesség, vagy szigetelőképesség, különböző gyártási eljárásokat és paramétereket alkalmaznak. A tulajdonságok javítását célzó eljárások egyike a különböző nano-adalékanyagok beépítése a polimer mátrixába, melynek pozitív hatását számos publikáció alátámasztja.

Feng és társai kezelt és kezeletlen szilikaadalék hatását vizsgálva a polikarbonát mátrixra, arra jutottak, hogy a nanoadalékok beépítése után a bomlási hőmérséklet és aktiválási energia jelentősen növekedett a tiszta polikarbonát értékeihez képest [31].

Papageorgiou és társai az eltérő alakú és formájú nano-erősítőanyagok hatását tanulmányozták a poli(butilén-szukcinát) mikrostruktúrájára és kristályosodási kinetikájára. Az adalékolt ezüst, szilika, többfalú szén nanocső és grafitoxid növelték a kristályossági fokot és a sűrűséget, miközben elősegítették a kisebb méretű szferolitok képződését. Az így nyert nagyszámú nukleációs-magnak köszönhetően a kompozitok kristályosodási hőmérséklete is jelentősen növekedett [32].

Chrissafis és társai szindiotaktikus polisztrén bázisú többfalú szén nanocsővel és nanogyémánt részecskékkal erősített kompozitok termikus stabilitását vizsgálták. A polisztrén 0,5%-os tömegveszteségéhez tartozó 295,0 °C-os hőmérséklet 352,4 °C-ra

növekedett a többfalú szén nanocső beépítésének hatására, míg ez az érték nanogyémántok adalékolása esetén 370,7 °C-nak adódott.

A PET bázisú kompozitok készítése esetén is szerteágazó erősítőanyag-típusokkal találkozhatunk, mint például az agyagásványok [33-38], vagy az egy és többfalú szén nanocsövek. Az általam vizsgált mintákhoz hasonlóan több kutató is újrahasznosított PET mátrixot alkalmazott a vizsgált mintákban. Yesil munkájában az újrahasznosított PET mechanikai és termomechanikai tulajdonságainak javulását mutatta be szén nanocső és polietilén-naftalát hozzáadását követően [39]. Dehghani és társai a datolyapálma levélrostjainak hatását vizsgálva az újrahasznosított PET mátrix esetén megmutatták, hogy az erősítőanyag hatására javult a kristályossági fok, növekedett a kristályosodás kezdeti hőmérséklete, illetve ezzel analóg módon nőtt a minták keménysége is [40]. Merijs Meri és társai megmutatták, hogy agyagásvány erősítőanyag hatására nő a polimer folyáshatára, illetve végső szilárdsága [41]. A PET mátrixába beépített egyfalú [42, 43] és többfalú [44-48] szén nanocső hatásainak vizsgálatára irányuló korábbi kutatások alapján kijelenthető, hogy a szén nanocső nukleációs ágensként lép fel a kompozitokban és jelentősen növelheti a mechanikai és kristályosodási tulajdonságokat. Ezt a pozitív hatást támasztja alá, hogy többfalú szén nanocső beépítésének hatására csökken a kristályosodási hőmérséklet, ami jelzi a kristályosodási folyamat könnyebb lejátékozódását [46, 49-51].

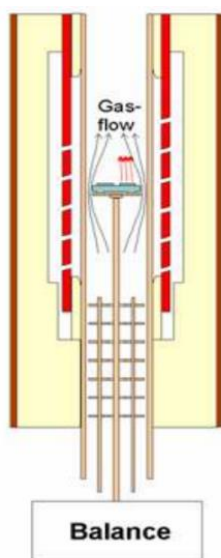
3. Kísérleti rész

3.1. A kísérletek során alkalmazott mérőberendezés leírása

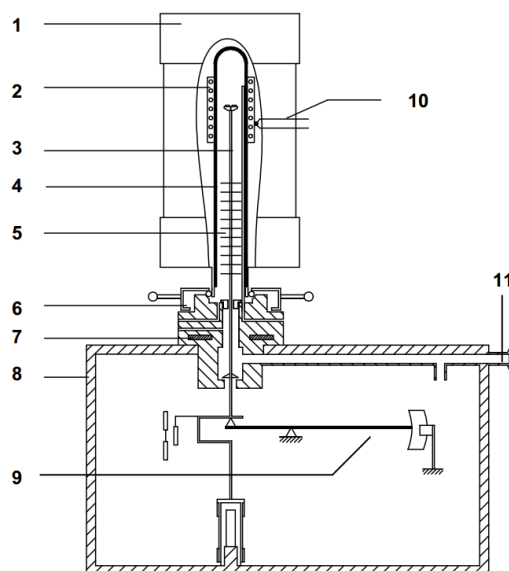
Magyarországon egyedülállóan, a Pannon Egyetem Mérnöki Karának Fizikai Kémiai tanszékén található meg a *NETZSCH STA 409 CD* típusú termoanalitikai berendezés, amely alkalmas differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC), termogravimetriás (TG) és differenciális termoanalitikai (DTA) mérések elvégzésére. 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. (7. 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 7. és a 8. ábra szemlélteti.



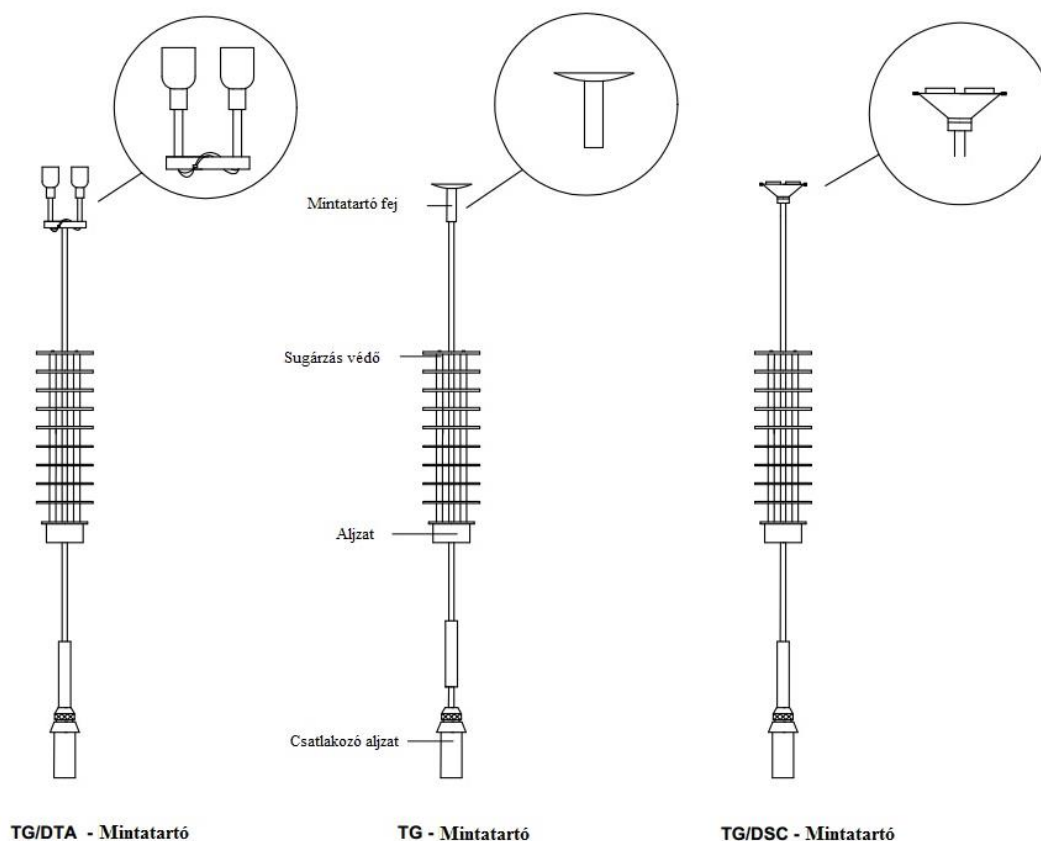
7. ábra: A mintatartó elhelyezkedése a kemence-térben



- | | |
|------------------------|---|
| 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 | |

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

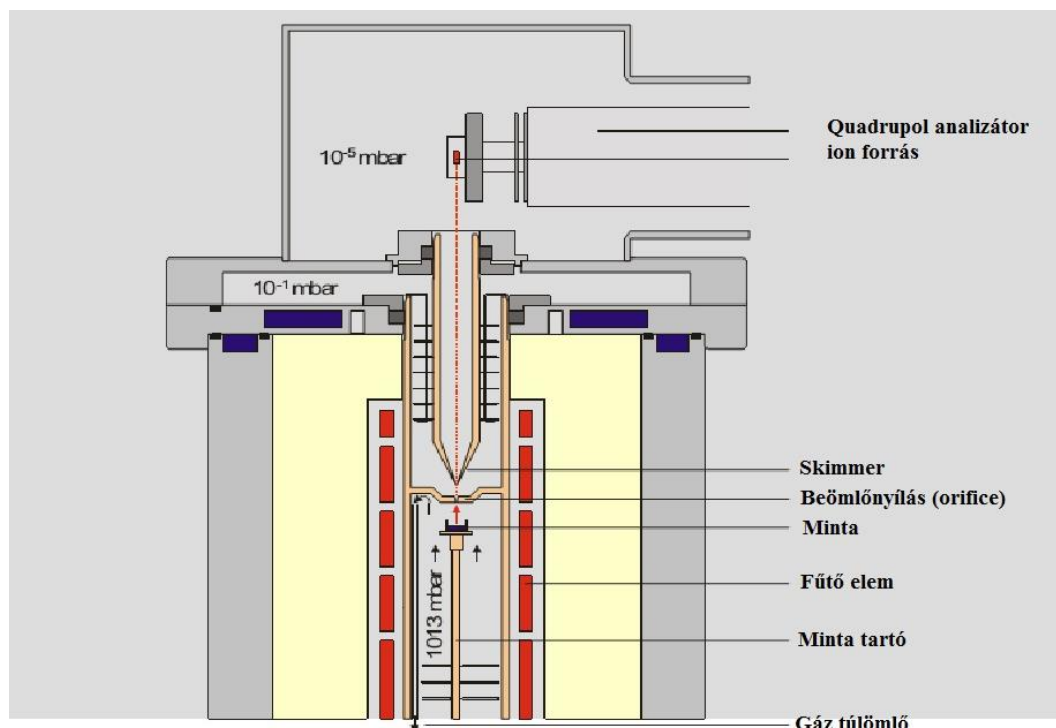
Az egyes, STA mintatartók lehetővé teszik a minta- és a referenciacella hőmérsékletének (DTA), illetve a közöttük indukálódott hőáram különbség közvetlen mérését (DSC). A készülék alkalmas párhuzamosan elvégezhető TG-DSC, illetve TG-DTA mérésekre, az egyes mintatartók egyszerűen és gyorsan kicserélhetőek a mérések között. Ezek sematikus rajzát a 9. ábra szemlélteti.



9. 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 atmoszférakuról 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 10. ábra szemlélteti.



10. 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	• <i>scan</i>, • <i>scan - oszlop diagram</i> • <i>diszkrét tömeg/töltés arány szerint</i>
Detektálási korlát	100 ppb

A Pannon Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék Termodinamikai Kutató és Oktató Laboratóriumában összeállított termoanalitikai berendezés a 11. ábrán látható.



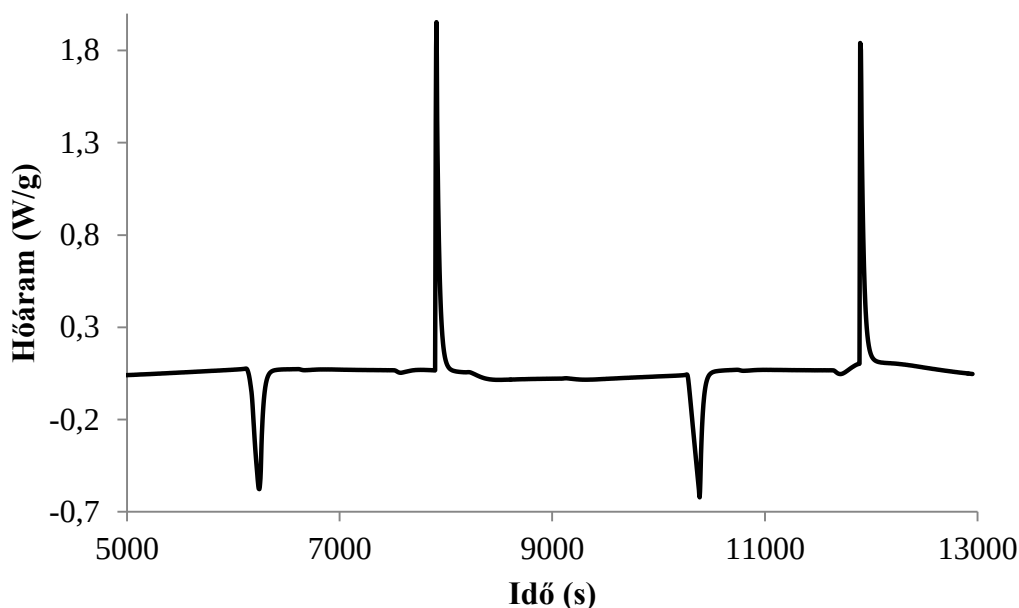
11. ábra: NETZSCH STA 409 CD + QMS 403/5 tömeg-spektrométer, SKIMMER kapcsolódással

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, és az olvadás során fellépő entalpiaváltozás jól definiálható. A megfelelő tisztaságú fémrel elvégzett kalorimetriás mérés során kapott DSC görbe olvadási

tartományához tartozó onset érték megegyezik az adott fém olvadáspontjával, a csúcs alatti terület pedig arányos az olvadáshővel, amely értékek az irodalomból visszakereshetők.

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 aktuális mintára jellemző, irodalomban megadott olvadási 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 olvadási 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 olvadási hőmérséklet fölé 20 °C-kal, és így már egy kalibrációra is alkalmas csúcsot kaptam. A 12. ábra az ön kalibrációs mérése során kapott DSC görbét szemlélteti, melyen jól látható a két lefelé mutató endoterm olvadási csúcs.



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

A termogrammon szereplő második csúcs kezdetéhez tartozó hőmérséklet (*onset*) megegyezik a minta olvadáspontjával, a csúcs alatti terület, melyet integrálással kaptam, pedig arányos az olvadás közben bekövetkezett hőváltozással.

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.

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

Minta	Irodalmi olvadáspont (°C)	Mért olvadáspont (°C)	Korrektíós hőmérséklet (°C)	ΔT (°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

A kapott eltérés hőmérsékletfüggvénye a 28. összefüggés segítségével írható le.

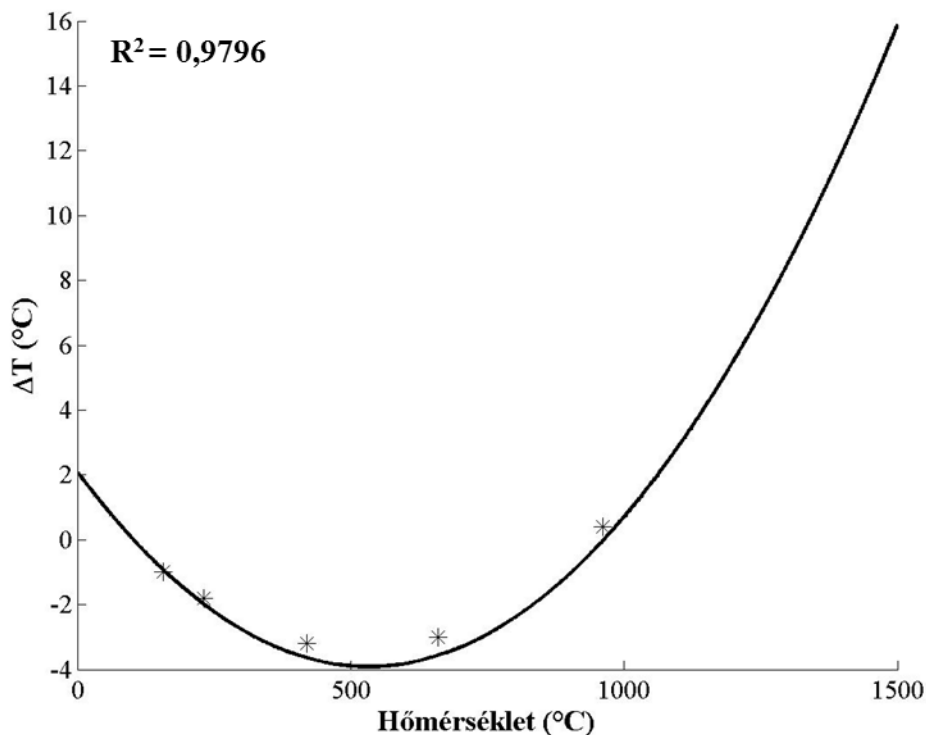
$$\text{Korrektíó} = 10^{-3} \cdot B_0 + 10^{-5} \cdot B_1 \cdot T_{\text{mért}} + 10^{-8} \cdot B_2 \cdot T_{\text{mért}}^2 \quad (28)$$

Az egyenletben szereplő paramétereket a kalibrációs mérések során kapott adatokra történő illesztéssel határoztam meg. A kapott értékeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat: A korrektíós egyenletben szereplő paraméterek értékei

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

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 az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat: A hőáramra történő kalibráció során kapott értékek

Minta	Olvadáspont (°C)	Olvadáshő (J/g)	Csúcs alatti terület ($\mu\text{Vs/mg}$)	Számolt érzékenység ($\mu\text{V/mW}$)
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
Alumínium	660,3	-397	-234,2	0,526

A hőáram és a feszültségkülönbség közötti arányosság hőmérsékletfüggését a 29. és a 30. összefüggések segítségével lehet felírni.

$$z(T) = \frac{T - P_0}{P_1} \quad (29)$$

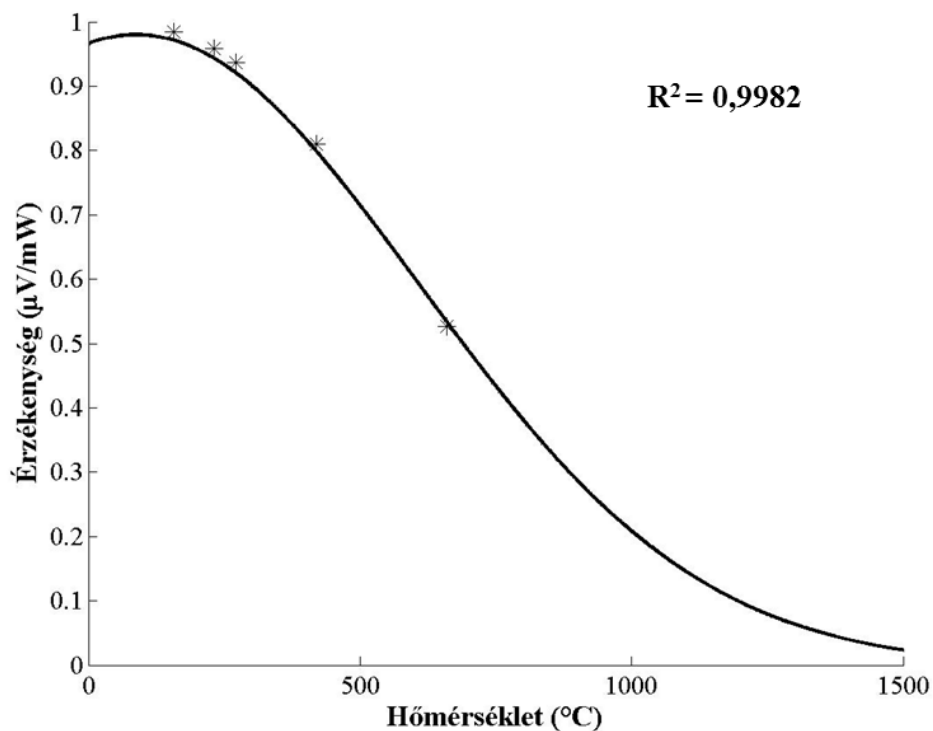
$$y(z) = (P_2 + P_3 \cdot z(T) + P_4 \cdot z(T)^2 + P_5 \cdot z(T)^3) \quad (30)$$

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

6. táblázat: A hőáram kalibrációs egyenleteiben szereplő paraméterek

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

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 vizsgált minták

A mintákat a Pannon Egyetem Tiszta Világ Kémiai Vizsgáló Laboratóriuma készítette szelektíven gyűjtött polietilén-tereftalát palackok újrahasznosításával, melyek 10-14g/10 perc (255°C, 2,16 kg) folyási indexszel jellemezhetőek. Az erősítőanyag szerepét betöltő többfalú szén nanocsövet 700 °C-on szénhidrogének katalitikus bontásával állították elő Fe-Co bimetál katalizátor felett a Pannon Egyetem Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszékén. A gyártott MWCNT tisztasága 90 m/m %-nál nagyobb volt, a szálak átmérője 10-20 nm, az átlagos hossz 30 µm feletti volt és a BET felületük 200 m²/g-nak adódott az inverz gázkromatográfiás mérések során. A kompozitok gyártására egy laboratóriumi méretű ikercsigás extrúdert alkalmaztak (LTE 20-44, LabTech Engineering). A gyártáshoz kapcsolódó hőmérsékletprofilok és az extrúder fordulatszámának meghatározásáról korábban készült publikációban számolnak be Molnár és társai [52].

A méréseim során négy különböző összetételű polietilén-tereftalát bázisú, szén nano csövet tartalmazó polimer kompozitot használtam. A minták összetételét a 7. táblázatban ismertetem.

7. táblázat: A felhasznált minták összetétele

Minta	PET (%)	CNT (%)
PET/CNT-01	100	0
PET/CNT-02	99,15	0,85
PET/CNT-03	98,6	1,4
PET/CNT-04	97,38	2,62
PET/CNT-05	95,12	4,88

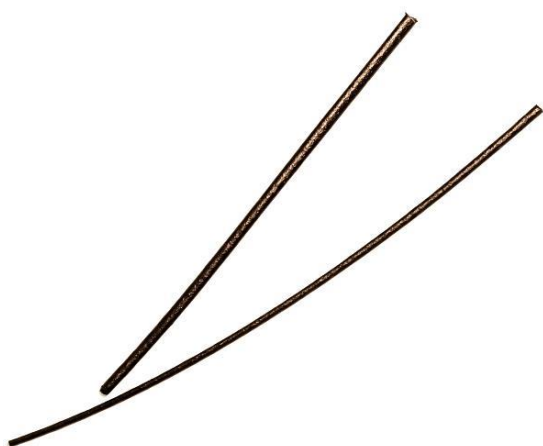
Az egyes minták fényképe a 15-19. ábrákon látható.



15. ábra: PET/CNT-01



16. ábra: PET/CNT-02



17. ábra: PET/CNT-03



18. ábra: PET/CNT-04



19. ábra: PET/CNT-05

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 a választott hűtési sebességgel 24 °C-ra lett visszahűtve. 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.

3.5. Kiértékelés

A Tudományos Diákköri munkám során a számomra egyik legfontosabb szempont az volt, hogy az általam végzett kísérleti munka célját pontosan definiáljam és annak lépéseit részletesen megismerjem. Ezen célkitűzés következtén jutottam arra az elhatározásra, hogy az általam végzett mérések eredményeként kapott adatsorok feldolgozását, az értékes információ kinyerését, valamint azok kiértékelését az általam létrehozott számítógépes algoritmusok segítségével végeztem el. A feladat kivitelezését MATLAB szoftver-környezetben kiviteleztem, melyek a következők voltak:

- A mért jelben jelenlévő zaj eliminálására Savitzky-Golay szűrőt alkalmaztam
- A minta és a referencia közötti hőkapacitás különbség következtében eltolódott alapvonalra polinomot illeszttem, majd polinom segítségével számolt adatsort kivontam az eredetiből, melynek következtében az alapvonal egyenessé vált
- Az üvegesedési tartomány jellemzéséhez a 4.1-ben szereplő módszer került leprogramozásra
- Az elsőrendű fázisátalakulások során jelentkező csúcsok kiértékelésekor a görbe alatti területet numerikus integrálása, módosított Simpson szabály alkalmazásával
- A kinetikai paraméterek meghatározásához szükséges görbék illesztéséhez a szekvenciális kvadratikus programozási (SQP) módszert alkalmaztam

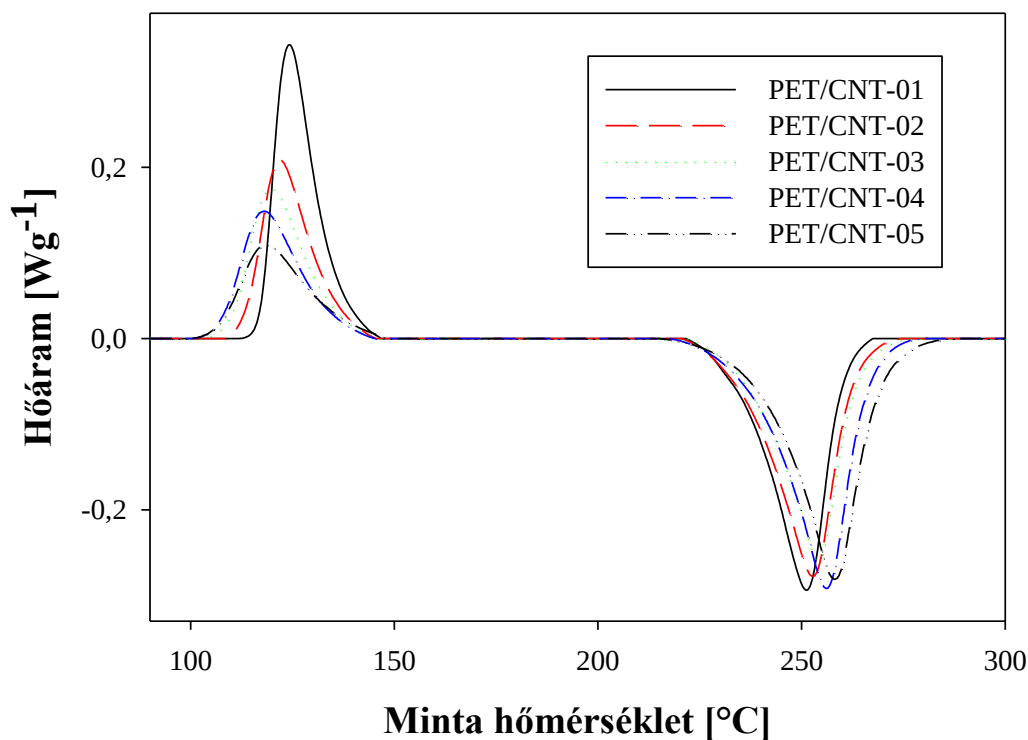
4. Eredmények értékelése

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 vizsgált minták mennyiségét a 8. táblázat tartalmazza. A kapott DSC görbéket a 20. ábra szemlélteti.

8. táblázat: A mérések során bemért minták tömege

Minta	Tömeg (mg)
PET/CNT-01	15,1
PET/CNT-02	13,7
PET/CNT-03	13,9
PET/CNT-04	33,9
PET/CNT-05	25,8



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

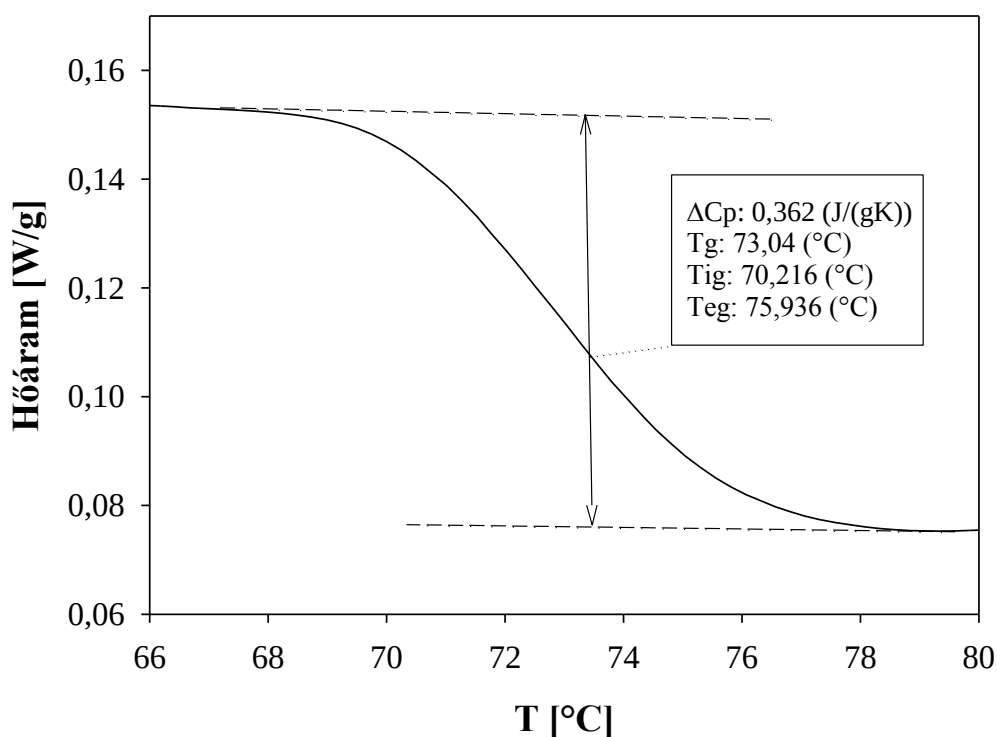
A fejezet második részében a minták kristályosodási kinetikájának leírását ismertetem.

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 meghatározása során a hőkapacitás változást a kijelölt pontban az átmenet előtti és az átmenet utáni alapvonalakat tangenciálisan meghosszabbítva, a kettő közötti eltérésből kaptam meg. Az üvegesedés hőmérsékletét az a hőmérséklet érték adja meg, ameddig a teljes hőkapacitás megváltozásának a fele bekövetkezett ($1/2 \Delta C_p$).

A vizsgált kompozitok üvegesedési átmenetének DSC görbáját a PET/CNT-01-es minta példáján keresztül mutatom be a 21. ábrán. A másodrendű fázisátalakulási tartományra jellemző adatok közül, 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 értékeket adja meg.

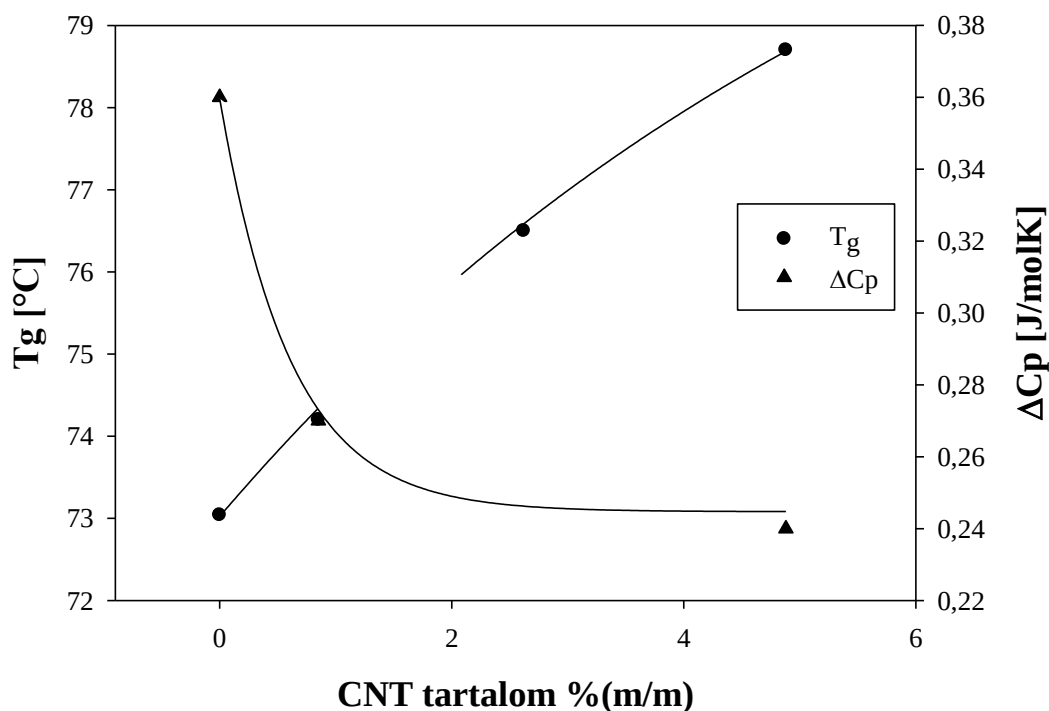


21. ábra: A PET/CNT-01-es minta üvegesedési tartománya

A 9. táblázat összefoglalva tartalmazza a minták üvegesedési tartományára jellemző termikus értékeket, a 22. ábra pedig a minták üvegesedési hőmérsékletét és a jellemző hőkapacitásváltozást mutatja a szén nanocső tartalom függvényében.

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

Minta	CNT tartalom (%)	T _g (°C)	ΔC _p (J/gK)
PET/CNT-01	0	73,0	0,36
PET/CNT-02	0,85	74,2	0,25
PET/CNT-03	1,40	75,3	0,26
PET/CNT-04	2,62	76,5	0,25
PET/CNT-05	4,88	78,7	0,24



22. ábra: A minták üvegesedési hőmérséklete és a hozzátartozó hőkapacitás-változás a szén nanocső tartalom függvényében

A táblázatban szereplő értékek, valamint az ábrázolt pontok 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. A fajlagos hőkapacitás megváltozásának csökkenését feltehetőleg az eredményezi, hogy a szén nanocső szerkezet sztérikusan gátolja a polimer láncokat a mikro-Brown mozgás során, ezért azok kevésbé lesznek mozgékonyak, így a minta hővezetési jellemzői is kevésbé változnak. Megvizsgálva az irodalomban fellelhető eredményeket, ellentmondásos képet kaphatunk a szén nanocsőnek a minták üvegesedési tartományára tett hatásairól. Habár Kim és társai [53] hozzánk hasonló

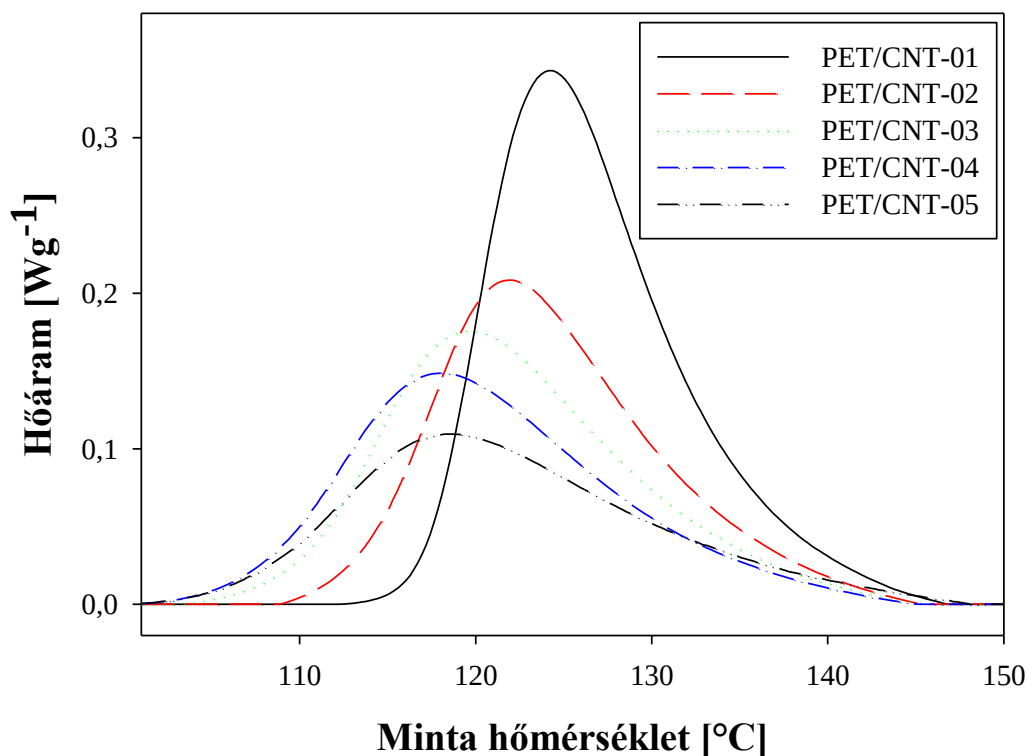
módon növekedő tendenciát tapasztaltak a T_g értékek változásában a szén nanocsőtartalom növelésének hatására, Gao és társai [46] az üvegesedési tartomány hasonló vizsgálata során velünk ellentétben csökkenő tendenciát tapasztaltak. Az általunk mért növekvő tendenciát vizsgálva feltételezhető, hogy az 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.

4.2. A hidegkristályosodási tartomány

A PET minták felfűtése során, az üvegesedési átmenetet a hidegkristályosodási tartomány követi, amely a DSC görbéken egy felfelé irányuló, exoterm csúcsként jelentkezik.

A hidegkristályosodás hőmérsékletét a csúcsmaximumhoz tartozó hőmérséklet érték alapján, míg az elsőrendű fázisátalakulásra jellemző entalpiaváltozás értékét görbe alatti terület integrálásával kaptam meg.

A minták hidegkristályosodási tartományát a 23. ábra szemlélteti.

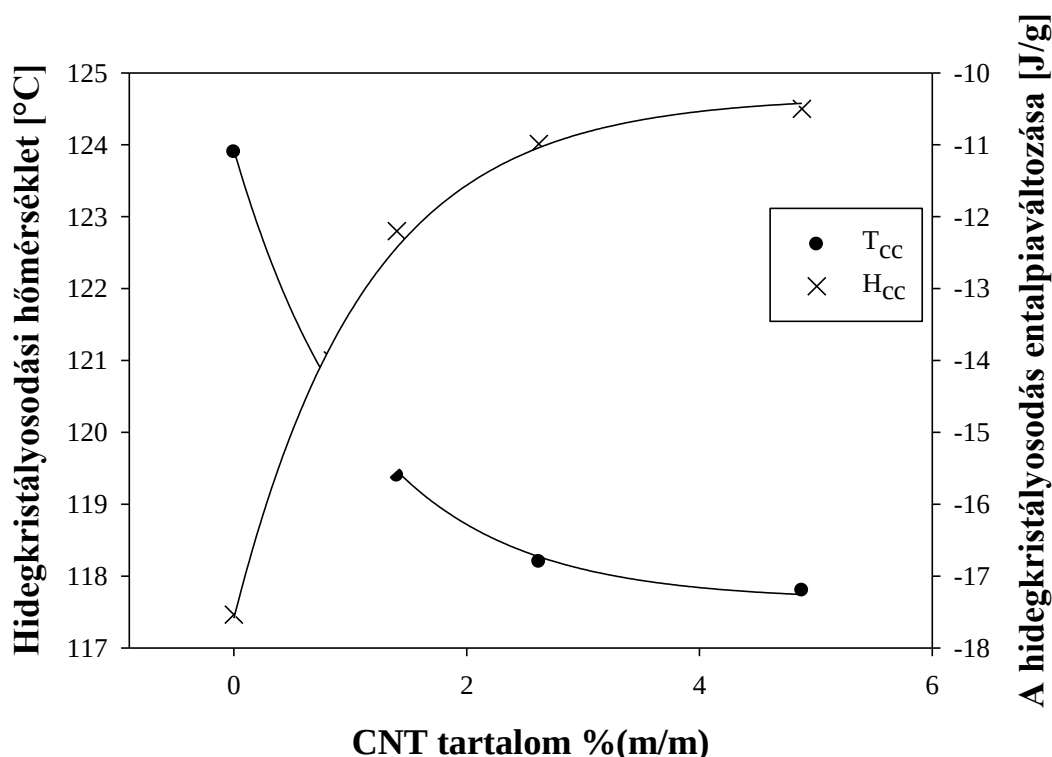


23. ábra: A minták hidegkristályosodási csúcsai 10 K/perces felfűtési sebesség mellett

A 10. táblázat összefoglalva tartalmazza a minták kristályosodási tartományára jellemző hőmérséklet és entalpiaváltozás értékeit, melyeket a 24. ábrán grafikusán is ábrázoltam.

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

Minta	CNT tartalom (%)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)
PET/CNT-01	0	123,9	-17,5
PET/CNT-02	0,85	120,7	-14,0
PET/CNT-03	1,40	119,4	-12,2
PET/CNT-04	2,62	118,2	-11,0
PET/CNT-05	4,88	117,8	-10,5



24. ábra: A hidegkristályosodás hőmérséklete és a hozzátartozó entalpiaváltozás a szén nanocső tartalom függvényében

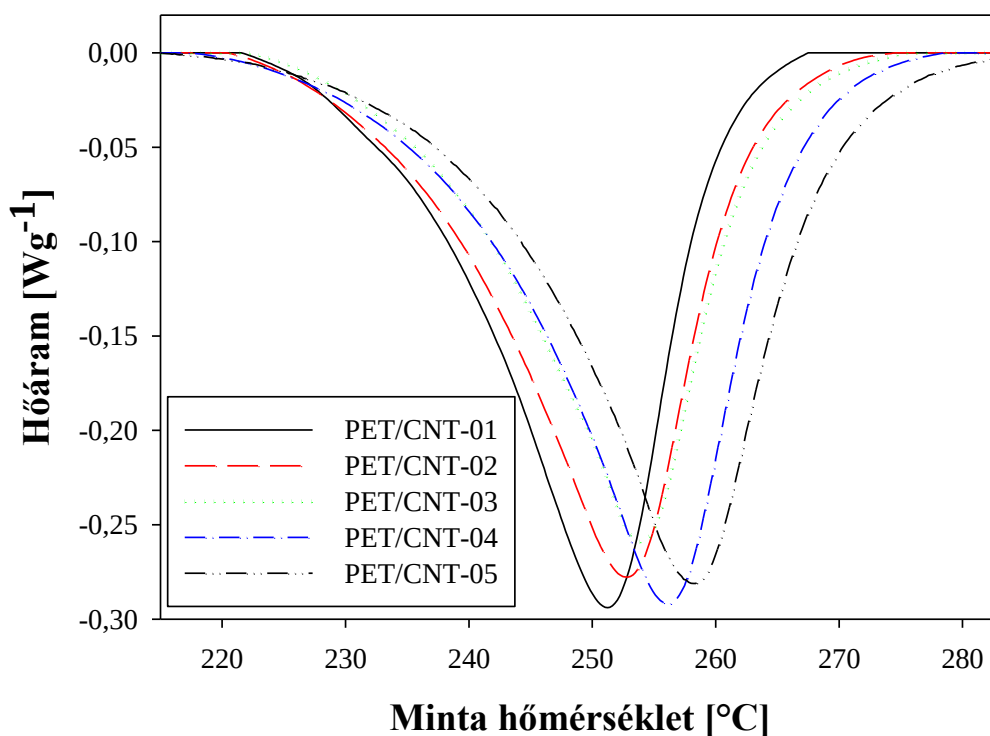
Az ábrázolt értékek alapján megfigyelhető, hogy a nagyobb szén nanocső tartalom esetén a minták kristályosodása alacsonyabb hőmérséklet tartományban játszódik le, az entalpiaváltozás mértéke pedig jelentősen csökkent, amit megerősít Gao és társainak [46], valamint Antoniadis és társainak [17] korábbi publikációkban közölt eredménye is. 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 a 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 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.

A 10 K/perces felfűtési sebesség mellett kapott olvadási csúcsokat a 25. ábra szemlélteti.

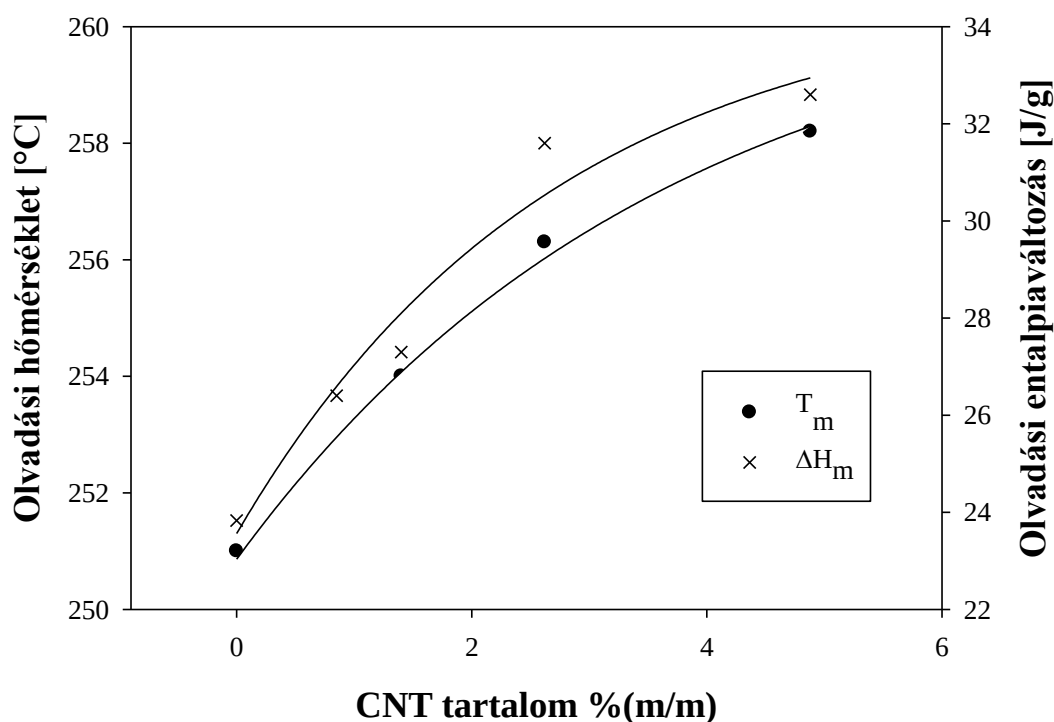


25. ábra: A minták olvadási csúcsai a 10 K/perces felfűtési sebesség mellett

A 11. táblázat összefoglalva tartalmazza a minták olvadási tartományára jellemző termikus értékeket, melyek a 26. ábrán grafikusán szemléltetve is láthatóak.

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

Minta	CNT tartalom (%)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PET/CNT-01	0	251,0	23,8
PET/CNT-02	0,85	252,7	26,4
PET/CNT-03	1,40	254,0	27,3
PET/CNT-04	2,62	256,3	31,6
PET/CNT-05	4,88	258,2	32,6

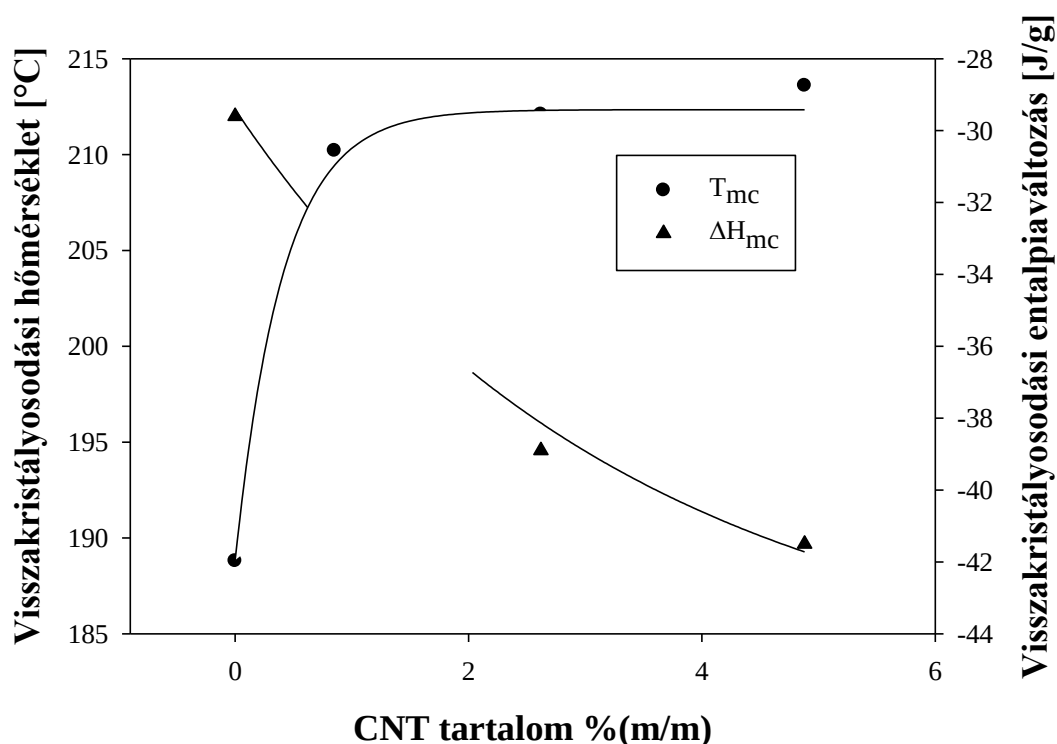


26. ábra: Az olvadás hőmérséklete és a hozzátartozó entalpiaváltozás a szén nanocső tartalom függvényében

A témával kapcsolatos publikációk eredményei ellentmondásos képet ad az olvadási tartomány vizsgálatáról. Antoniadis és társai csökkenő tendenciát tapasztaltak a szén nanocső beépítésének hatására [17], míg Kim és társai [53], valamint Gao és társai [46] közel konstans eredményeket mértek a szén nanocső tartalmának növelésével az olvadási tartomány vizsgálata során. Az ábrázolt értékek alapján látható, hogy a mi esetünkben ezzel ellentétben, az olvadási tartományhoz tartozó hőmérsékletértékek növekednek a nagyobb erősítő anyag koncentráció esetén, ami a nanocső szerkezetstabilizáló hatását igazolja. Az olvadáshő értéke nő a nagyobb CNT tartalom esetén, ami arra enged következtetni, hogy nagyobb hányadban volt jelen a kristályszerkezet.

4.4. A visszakristályosodási tartomány

A kísérletek során a felfűtést követően a megolvadt minta konstans hűtési sebességgel történő visszahűtését végeztem, amely során az amorf szerkezet egy része ismét visszakristályosodott. A csúcsok kiértékelését hasonlóan végeztem, mint a hidegkristályosodási, illetve az olvadási tartományok esetén. Az egyes minták esetén a visszakristályosodási hőmérséklet növekedését tapasztaltam a szén nanocső-tartalom növelésének hatására, míg a folyamat közben végbement entalpiaváltozás csökkenő tendenciát mutatott. A kapott eredményeket a 27. ábra szemlélteti. A számszerű adatokat a 12. táblázat tartalmazza.



27. ábra: A visszakristályosodási hőmérsékletek és az átmenetet kísérő entalpiaváltozások a CNT tartalom függvényében

12. táblázat: A visszakristályosodási tartományra jellemző termikus adatok

Minta	CNT tartalom (%)	T_{mc} (°C)	ΔH_{mc} (J/g)
PET/CNT-01	0	188,8	-29,6
PET/CNT-02	0,85	210,2	-33,0
PET/CNT-03	1,40	209,8	-34,2
PET/CNT-04	2,62	212,1	-38,9
PET/CNT-05	4,88	213,6	-41,5

A szakirodalomban szereplő számos publikáció hasonló tendenciáról számol be [44, 46, 53].

Az olvadási és a visszakristályosodási hőmérsékletek közötti hőmérséklet különbséggel megadható túlhűtési-fok értékeit (ΔT (°C)) a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat: A minták túlhűtési foka

Minta	T_m (°C)	T_{mc} (°C)	ΔT (°C)
PET/CNT-01	251,0	188.8	62.2
PET/CNT-02	252.7	210.2	42.5
PET/CNT-03	254,0	209.8	44.2
PET/CNT-04	256.3	212.1	44.2
PET/CNT-05	258.2	213.6	44.6

Megfigyelhető, hogy szén nanocső tartalom jelenléte a túlhűtési-fok jelentős visszaesését eredményezte, azonban a CNT tartalom további növelése nincs jelentős hatással a paraméterre.

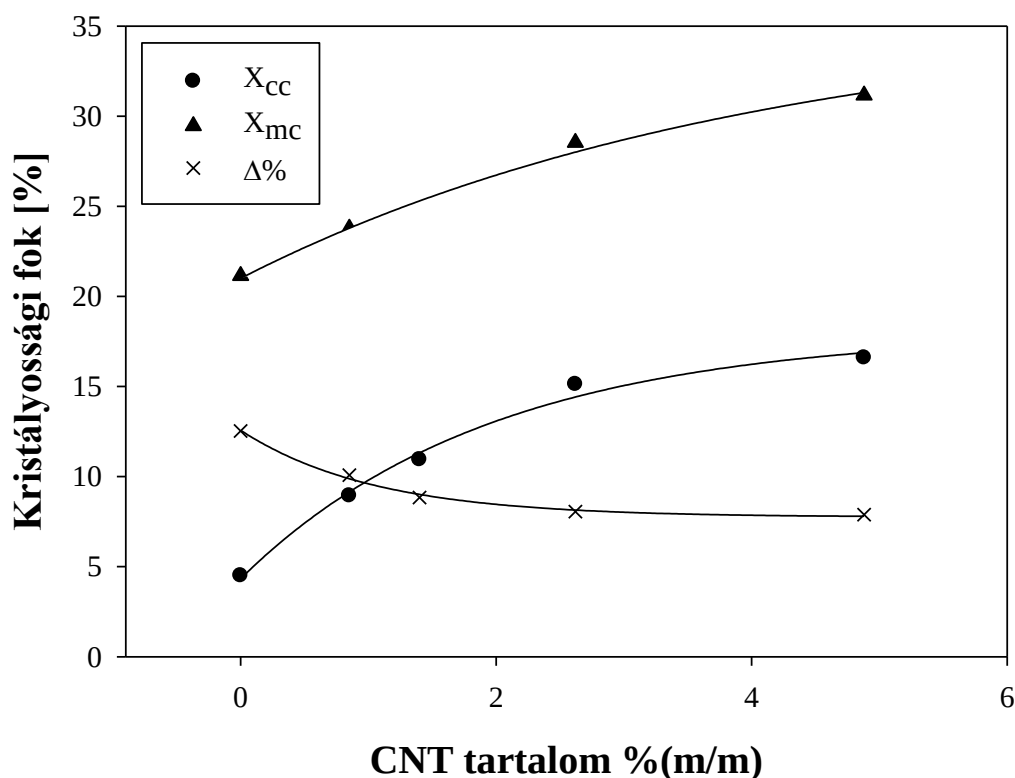
4.5. A minták kristályossági foka

A 14. táblázat a minták esetén számolt kristályossági fokok értékét tartalmazza, melyet a 17. összefüggés alapján számoltam. Az egyes minták esetén az olvadási, illetve kristályosodási hőök értékét szorozni kellett a PET tartalom tömegszázalékával, mivel a mérés során kapott értékek tömeg fajlagosak voltak.

14. táblázat: A minták esetén számolt kristályossági fokok, illetve a két számítási módszer közötti különbség

Minta	X_{cc} (%)	X_m (%)	ΔX
PET/CNT-01	4,50	21,14	16,65
PET/CNT-02	8,93	23,77	14,84
PET/CNT-03	10,94	24,78	13,84
PET/CNT-04	15,12	28,53	13,41
PET/CNT-05	16,60	31,16	14,57

A kapott kristályosítási fok értékeket a 28. ábra szemlélteti a CNT koncentráció függvényében.

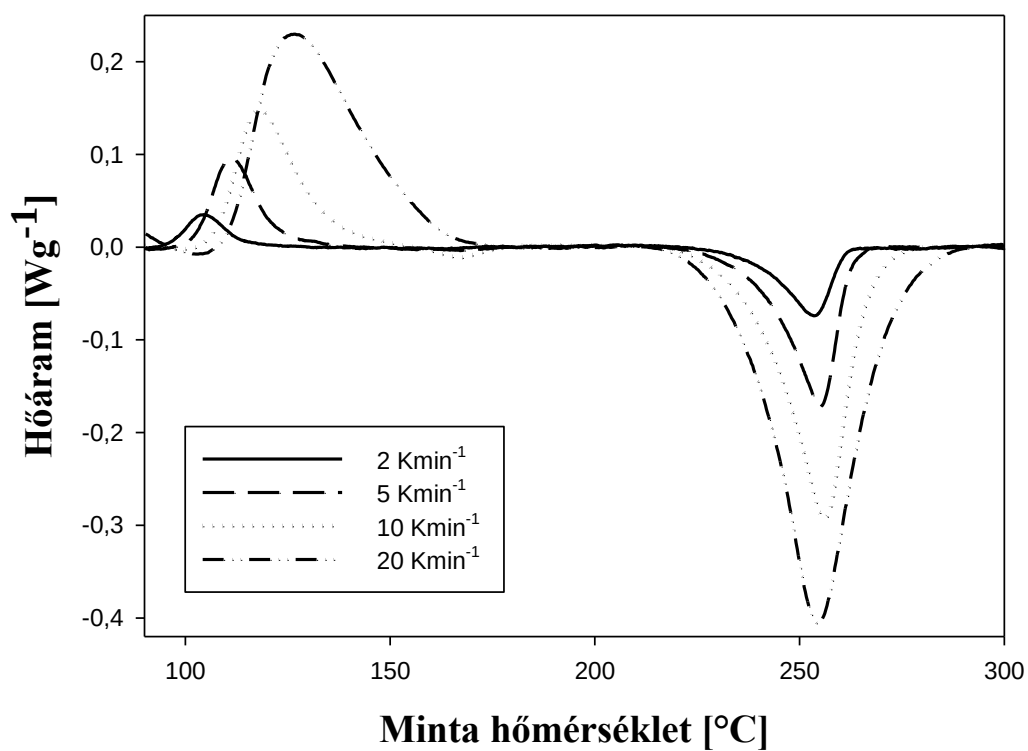


28. ábra: A kristályossági fokok a szén nanocső tartalom függvényében

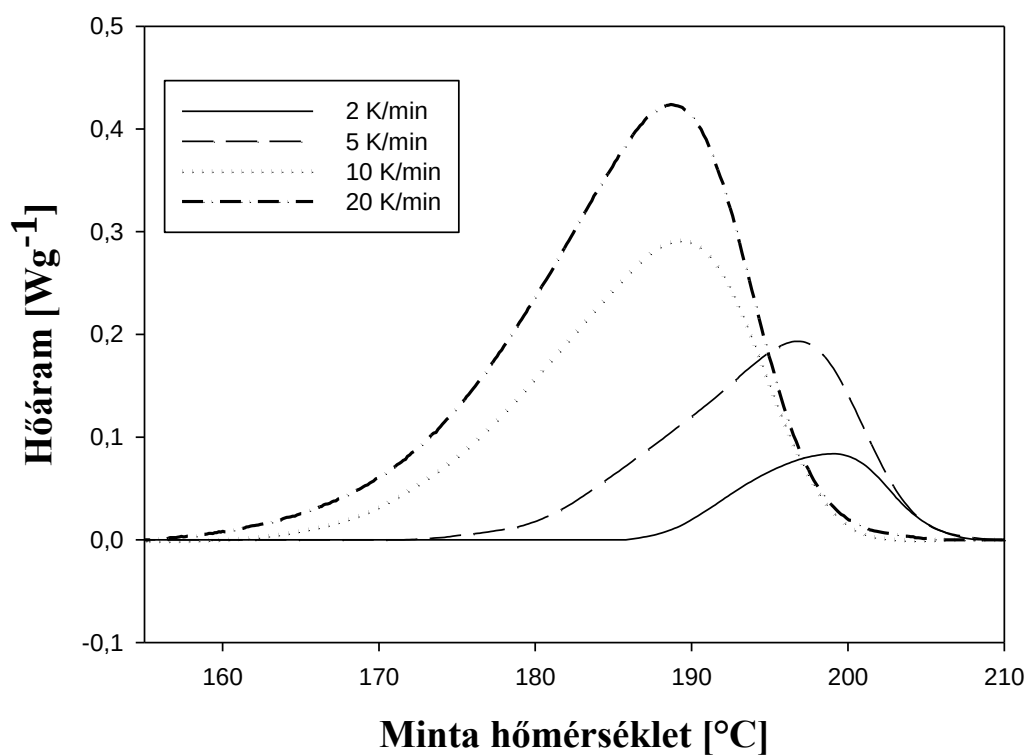
A számítás során kapott értékek alátámasztják az előző fejezetben leírt feltételezést, hogy a nagyobb szén nanocső tartalom elősegíti a kristályszerkezet kialakulását, így nagyobb kristályossági fok érhető el a polimerben.

4.6. Az eltérő felfűtési sebesség hatásának vizsgálata

A felfűtési/hűtési sebesség jelentős hatással van a mért termogrammok alakjára és ezzel együtt a kalorikus adatokra. Ezt a hatás szemléltetik a 29. ábrán látható eltérő felfűtési sebességek esetén detektált hőáramgörbék. Hasonló jelenség tapasztalható különböző hűtési sebességek esetén, melyet a 30. ábra szemléltet. 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 kristályossági tartományokra vonatkozó kalorikus értékeket a 15. táblázat tartalmazza.



29. ábra: A különböző felfűtési sebességek esetén kapott termogrammok (PET/CNT-05)



30. ábra: Az eltérő hűtési sebesség hatása a minták olvadékból történő visszakristályosodására (PET/CNT-01)

Ahogy az a 15. táblázatból is kiolvasható, az eltérő felfűtési sebességek hatására a hidegkristályosodási csúcsok a magasabb hőmérsékleti tartományok felé tolódtak el, miközben növekedett a folyamat során bekövetkezett entalpiaváltozás is. Az olvadási hőmérséklet és az olvadást kísérő entalpiaváltozás esetén kevésbé tapasztalható az eltérő felfűtési sebességek befolyása.

15. táblázat: A felfűtési szegmensben az eltérő fűtési sebességek esetén kapott termikus értékek (PET-CNT/04)

Felfűtési sebesség [K/perc]	T _{cc} [°C]	ΔH _{cc} [J/g]	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
2	104,7	-6,08	254,2	29,3
5	110,6	-7,85	255,9	31,0
10	118,2	-10,99	256,3	31,6
20	125,1	-12,26	256,1	27,3

A 16. táblázatban feltüntetett adatok jól mutatják, hogy a növekvő hűtési sebesség hatására a minták visszakristályosodása is az alacsonyabb hőmérsékleti tartományok felé tolódott el, miközben növekedett az eközben bekövetkező entalpiaváltozás is.

16. táblázat: A visszahűtési szegmensben az eltérő hűtési sebességek esetén kapott termikus értékek (PET-CNT/04)

Hűtési sebesség [K/perc]	T _{mc} [°C]	ΔH _{mc} [J/g]
2	227,0	-30,4
5	223,2	-37,6
10	212,1	-38,9
12	211,3	-46,4

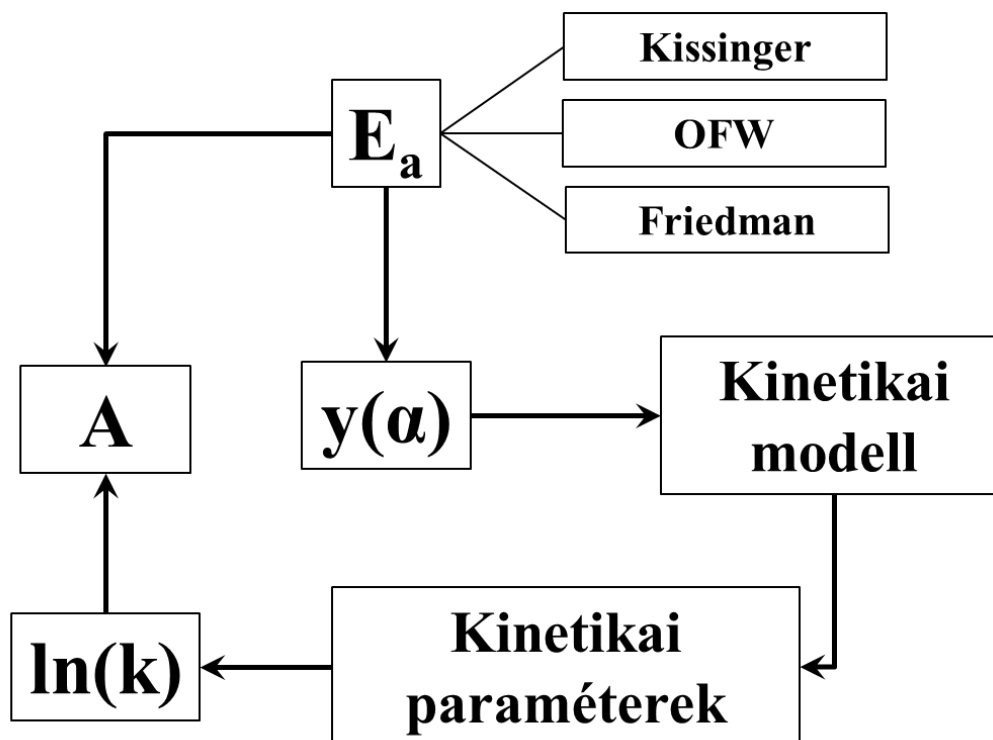
A kristályosodási csúcsok eltolódását könnyen értelmezhetjük, ha elfogadjuk azt a feltételezést, hogy a nukleációs folyamat lejátékozása egy meghatározott időt igényel minden mintában, és a növekvő fűtési/hűtési sebességek esetén ez idő alatt a minta hőmérséklete a magasabb/alacsonyabb tartományokba kerül.

Az eltérő felfűtési sebességekkel végzett mérések segítségével a folyamatra jellemző aktiválási energia, illetve kinetikai paraméterek már meghatározhatóakká váltak.

4.7. A kristályosodás kinetikájának vizsgálata

Kísérleti munkám jelentős részét képezte a mintákban végbemenő kristályosodási folyamatok kinetikájának vizsgálata. A Termikus Analízis és Kalorimetria Nemzetközi Szövetség [54] (kísérleti termikus adatok gyűjtésére vonatkozó kiadványában eltérő felfűtési/hűtési sebességek alkalmazását javasolja az anizoterm kristályosodás vizsgálatára irányuló kísérletek esetén. Az általam végzett mérések alkalmával 2, 5, 10 és 20 K/perces fűtési és 2, 5, 10 és 12 K/perces hűtési sebességeket alkalmaztam.

Az általam végzett eljárás a Málek által kidolgozott módszer melyet saját vizsgálati módszerekkel egészítettem ki. A módszer alapja, hogy a vizsgálatok során az eltérő felfűtési sebesség hatását vizsgáljuk a kristályosodási csúcsok elhelyezkedésére és nagyságára, vagyis a kristályosodási hőmérsékletre és entalpiaváltozásra. A kísérleti adatok felhasználásával először a folyamatra jellemző aktiválási energiát határoztam meg, melyre az irodalmi áttekintőben ismertetett három féle eljárást alkalmaztam: a Kissinger, az OFW és a Friedman által kidolgozott differenciális módszert. Mind a négy eljárásban közös az az alap feltevés, hogy eltérő felfűtési sebesség hatására ugyan változik a kristályosodás hőmérséklete, illetve a bekövetkező entalpiaváltozás, de közben a kristályosodást jellemző aktiválási energia változatlan marad. A vizsgálat következő lépésében a Málek-féle $y(\alpha)$ függvény segítségével meghatároztam a kristályosodási folyamatra legjobban jellemző modellegyenletet, majd a kiválasztott mechanizmust leíró egyenlet ismeretében a jellemző kinetikai paraméterek is számolhatóvá váltak. A paraméterek között meghatározott reakciósebességi állandó, illetve a már korábban meghatározott aktiválási energia értékéből az Arrhenius-egyenlet segítségével a preexponenciális tényező számolható. A kristályosodási vizsgálatok során alkalmazott algoritmust a 31. ábra szemlélteti.



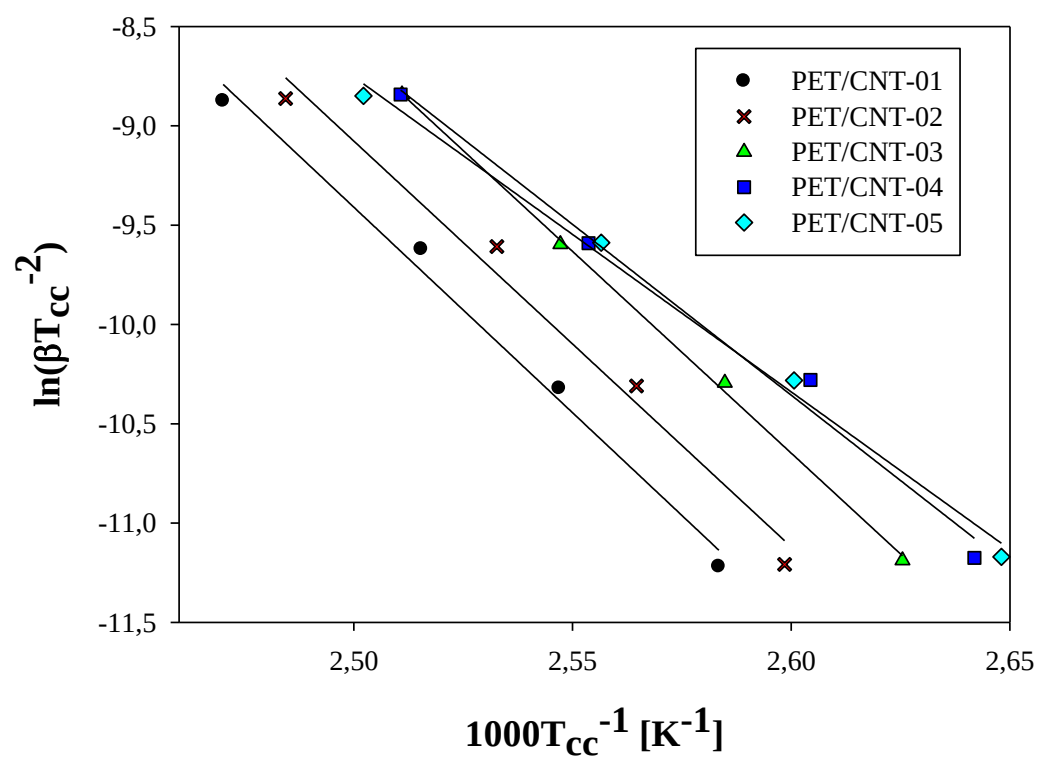
31. ábra: A kinetikai vizsgálatok során alkalmazott módosított Málek-módszer [55]

4.7.1. A Kissinger-módszer

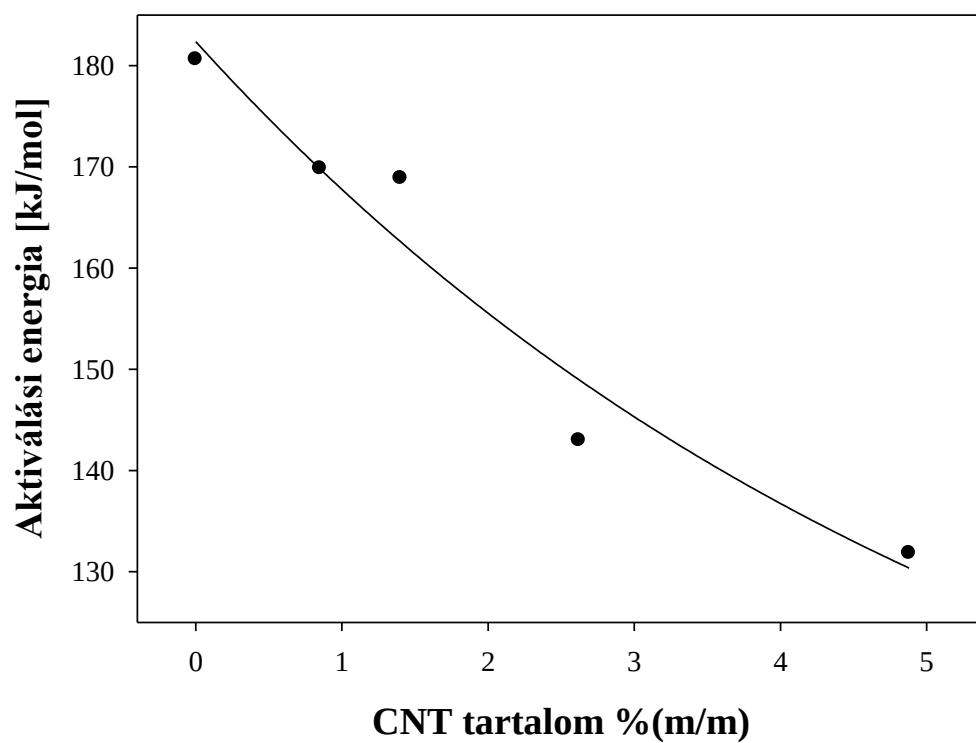
Az irodalmi áttekintőben ismertetett Kissinger-módszer az aktiválási energia meghatározásának egy egyszerű és gyors módja, mely emiatt igen elterjedt a kristályosodás kinetikai vizsgálatában. A XX. egyenletben szereplő $\ln(\beta/T_{cc}^2)$ -t az $1/T_{cc}$ függvényében ábrázolva a pontokra illesztett egyenes meredekségéből E_{cc} számolható (32. ábra). Az egyenesek meredekségéből számolt aktiválási energiák értékét a 17. táblázat tartalmazza. A kapott értékek szén nanocső tartalomtól való függését a 33. ábra mutatja.

17. táblázat: A Kissinger módszerrel számolt hidegkristályosítási aktiválási energia

Minta	E_a (kJmol ⁻¹)
PET/CNT-01	180.60
PET/CNT-02	169.84
PET/CNT-03	168.88
PET/CNT-04	142.98
PET/CNT-05	131.83



32. ábra: A Kissinger formula ábrázolása a mért adatokkal és az illesztett egyenesekkel

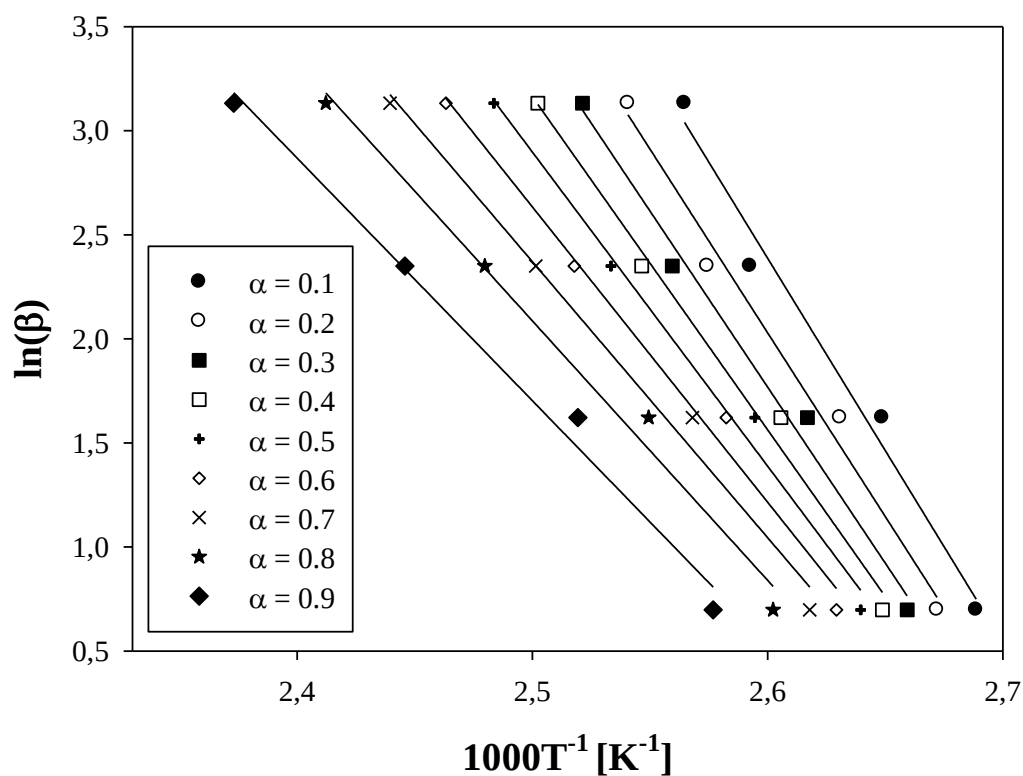


33. ábra: A Kissinger módszerrel számolt hidegkristályosítási aktiválási energiák a szén nanocsőtartalom függvényében

A számolt aktiválási energiák esetén látható, hogy az erősítőanyag adagolásával csökken a hidegkristályosodásra jellemző aktiválási energia, ami arra enged következtetni, hogy a beépített szén nanocső megkönnyíti a folyamat aktiválását.

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

Az OFW módszer alkalmas a különböző átalakulási fokokhoz tartozó aktiválási energia meghatározásához. A módszer során a 16. egyenletben szereplő $\ln(\beta)$ értéket ábrázoljuk az egyes konverziófokokhoz tartozó hőmérséklet reciprokanak függvényében. Az így kapott pontsorokra illesztett egyenes meredekségéből számolni tudom az egyes konverziófokokhoz tartozó aktiválási energiák értékeit. Az illesztések után kapott diagramot a 34. ábra szemlélteti, az egyes átalakulási fokokhoz tartozó aktiválási energiák értékeit pedig a 18. táblázat tartalmazza.

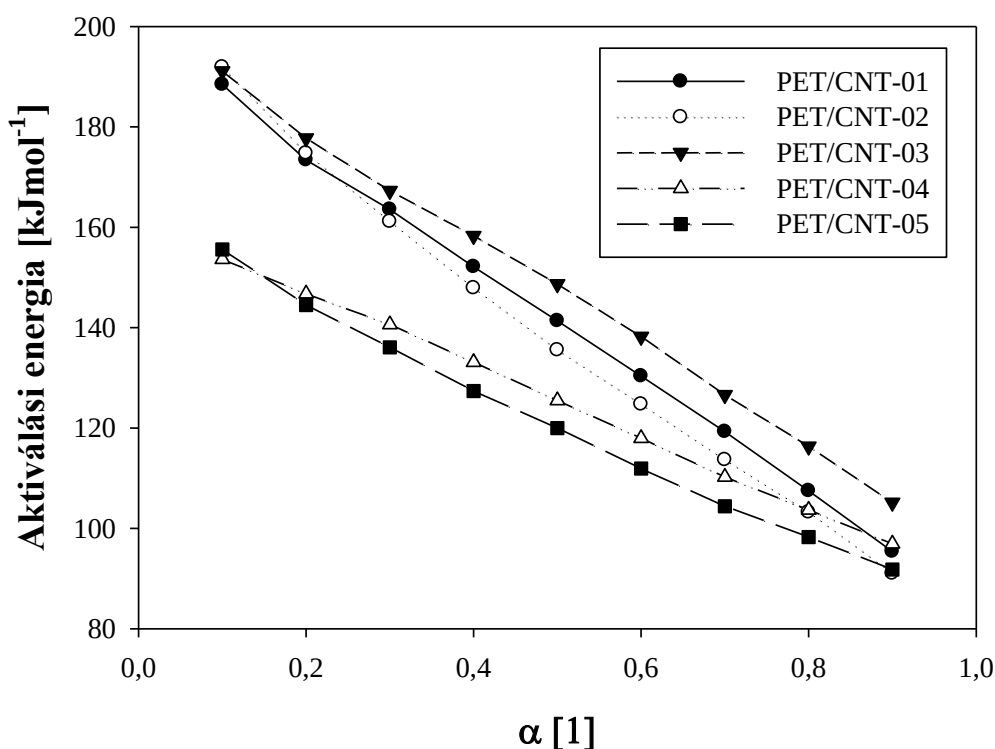


34. ábra: Az OFW módszer során kapott egyenesek

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

α	Ea [kJ/mol]				
	PET-CNT/01	PET-CNT/02	PET-CNT/03	PET-CNT/04	PET-CNT/05
0,1	188,4	191,9	191,1	153,6	155,6
0,2	173,4	174,8	177,7	146,7	144,5
0,3	163,5	161,1	167,3	140,6	136,1
0,4	152,1	147,9	158,3	133,1	127,4
0,5	141,4	135,5	148,7	125,5	120,0
0,6	130,3	124,7	138,2	118,0	111,9
0,7	119,3	113,7	126,6	110,2	104,4
0,8	107,5	103,2	116,3	103,7	98,3
0,9	95,4	91,0	105,2	96,9	91,8

A 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. A Kissinger-módszerrel ellentétben az erősítőanyag-tartalom és az aktiválási energia jelen esetben nem mutat olyan egyértelmű kapcsolatot, azonban az ábrázolt értékekből jól látható, hogy az aktiválási energia a kristályosodás előrehaladtával minden mintában csökken, ami az egy lépéses reakció mechanizmusával ellentétes eredményt jelent.



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

Ha az OFW-módszer esetén a különböző átalakulási fokokhoz azonos aktiválási energiák tartoznának, akkor egy egy-lépéses reakciót feltételezhetnénk. Ha azonban a konverzió előrehaladtával a hozzá tartozó aktiválási energiák eltérnek, mint a jelen esetben, akkor egy összetettebb mechanizmus jelenlétére lehet következtetni, ami megakadályozza az OFW analízis változóinak szeparálhatóságát [56]. Ez különösképpen jelentkezik abban az esetben, ha egymással kompetitív reakciók játszódnak le.

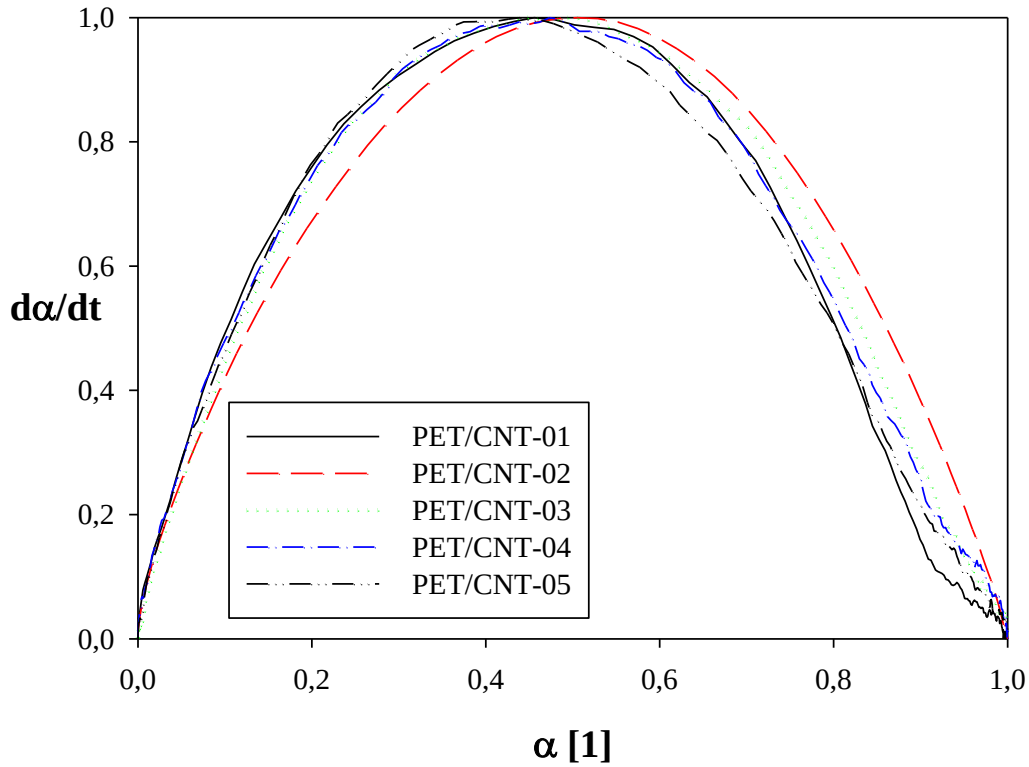
4.7.3. A kristályosodás mechanizmusának vizsgálata

A kristályosodás mechanizmusának tanulmányozására számos modell létezik. Az általam vizsgált minták kristályosodási mechanizmusának leírására használt modell kiválasztásában segít az $y(\alpha)$ függvény. Ezt a 31. és 32. összefüggések alapján lehet számolni:

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \cdot e^x \quad (31)$$

$$x = \frac{E}{RT} \quad (32)$$

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. Az általam vizsgált minták esetében számolt $y(\alpha)$ függvényt a 36. ábra szemlélteti.



36. ábra: A kristályosodó mintákra jellemző $y(\alpha)$ függvények

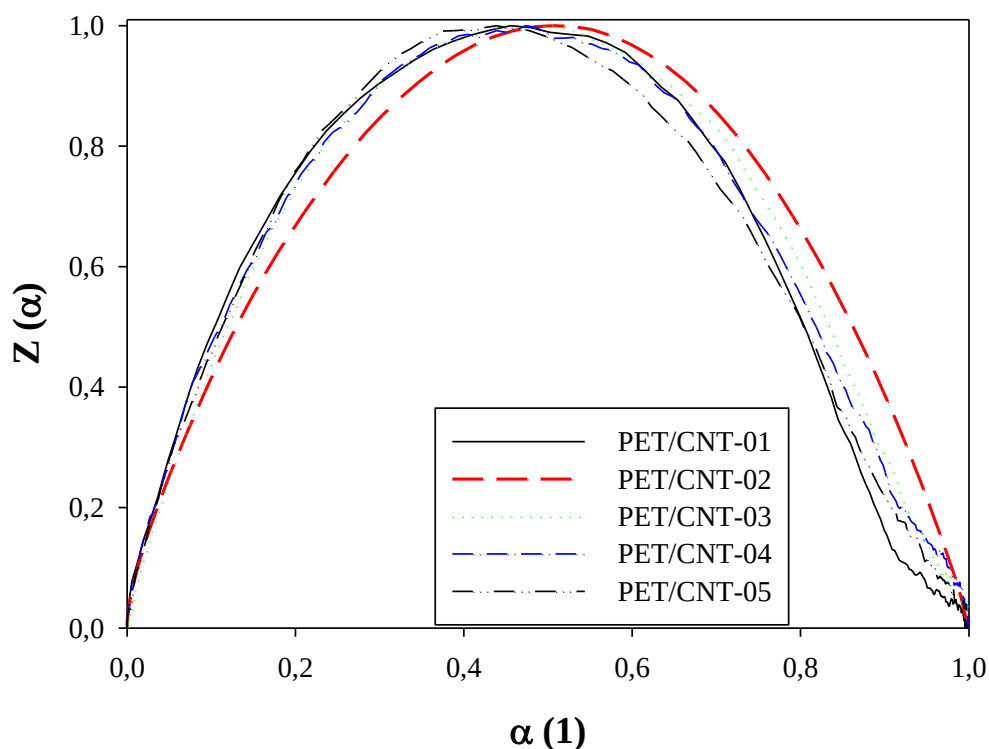
Ahogy azt a 4. ábrán is már látni lehetett, az $y(\alpha)$ függvény határozott konkáv alakja arra utal, hogy a *JMA* modell használható a kristályosodás kinetikai mechanizmusának leírására. A *JMA* modell alkalmazásához feltételeztem, hogy a gócképződés a folyamat elején ment végbe, és az azt követő kristályosodást, mint egy egy lépéses folyamatot tekintettem.

A kinetikai modell meghatározására használt másik függvény a $z(\alpha)$ függvény volt.

$$z(\alpha) = \pi(x) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) T / \beta \quad (33)$$

$$\left(\text{ahol } x = \frac{E}{RT} \text{ és } \pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right)$$

A $z(\alpha)$ függvény maximuma (a_p^∞) a *JMA* modell esetében konstans ($a_p^\infty < 0,632$) és a függvény jelleggörbéje is karakterisztikus. [17].



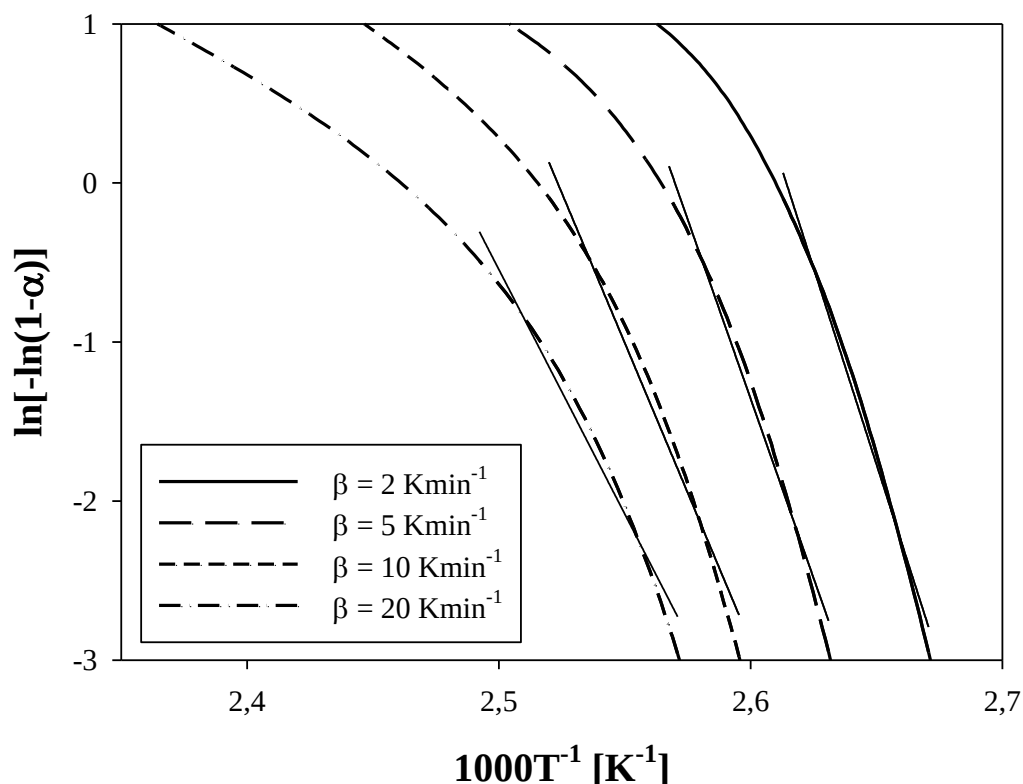
37. ábra: A vizsgált minták $z(\alpha)$ függvényei

A kapott $z(\alpha)$ függvénymaximumokkal jellemeztem a kristályosodási kinetikát. Bár nem esnek egybe a JMA modell alkalmazására ismertetett irodalmi értékkel, de a kapott maximumokhoz legközelebb eső értéket ez a függvény mutatja. Hasonló eltérés ellenére használták a JMA modellt Antoniadis és társai [17]. Ez az eltérés azonban jól mutatja, hogy a PET/CNT kompozitok kristályosodása összetett folyamat, és leírása nem minden esetben kivitelezhető egyféle kinetikai modell alkalmazásával, hiszen a kristályosodás alatt több, egymással kompetitív folyamat is lejátszódhat.

4.7.4. A hidegkristályosodásra jellemző kinetikai paraméterek meghatározása

A kinetikai modellegyenlet ismeretében a kinetikai paraméterek meghatározhatóvá válnak.

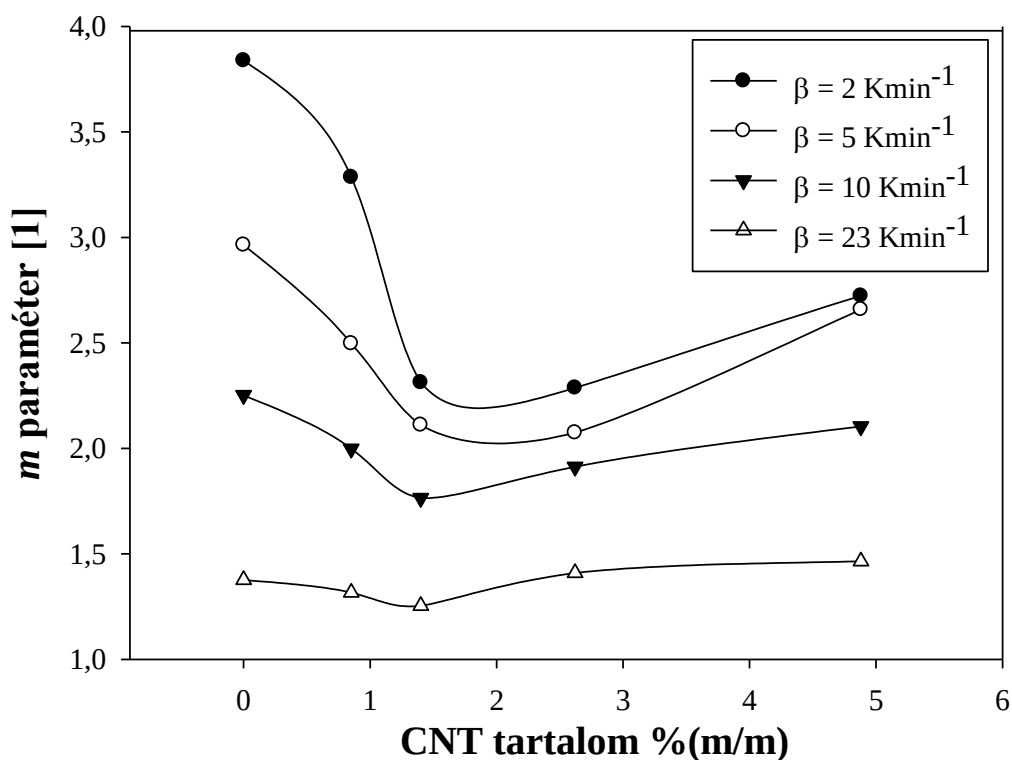
A 38. ábra Matusita egyenletét (23. összefüggés) alkalmazva az $\ln(-\ln(1-\alpha))$ -t mutatja az $1/T$ függvényében különböző felfűtési sebességek esetén.



38. ábra: Az Avrami-görbék és a különböző felfűtési sebességek esetén illesztett lineáris egyenesek (PET/CNT-03)

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. Ez megerősíti első feltételezésem, miszerint a *JMA* modell alkalmas a kristályosodás mechanizmusának vizsgálatára, és a *JMA* egyenletből származtatott *Matusita* egyenlete (23 összefüggés) helyesen írja le az illesztett egyenes szakaszokat.

A kapott egyenesek meredekségéből megkapható az mE_{cc} szorzat, melyből, a *Kissinger*-féle módszerrel számolt aktiválási energiát felhasználva, az m faktor számolható. A számolt m faktorokat, melyeket a 39. ábra szemléltet, a 19. táblázat numerikus formában tartalmazza.



39. ábra: A Matusita egyenlet segítségével számolt m paraméterek

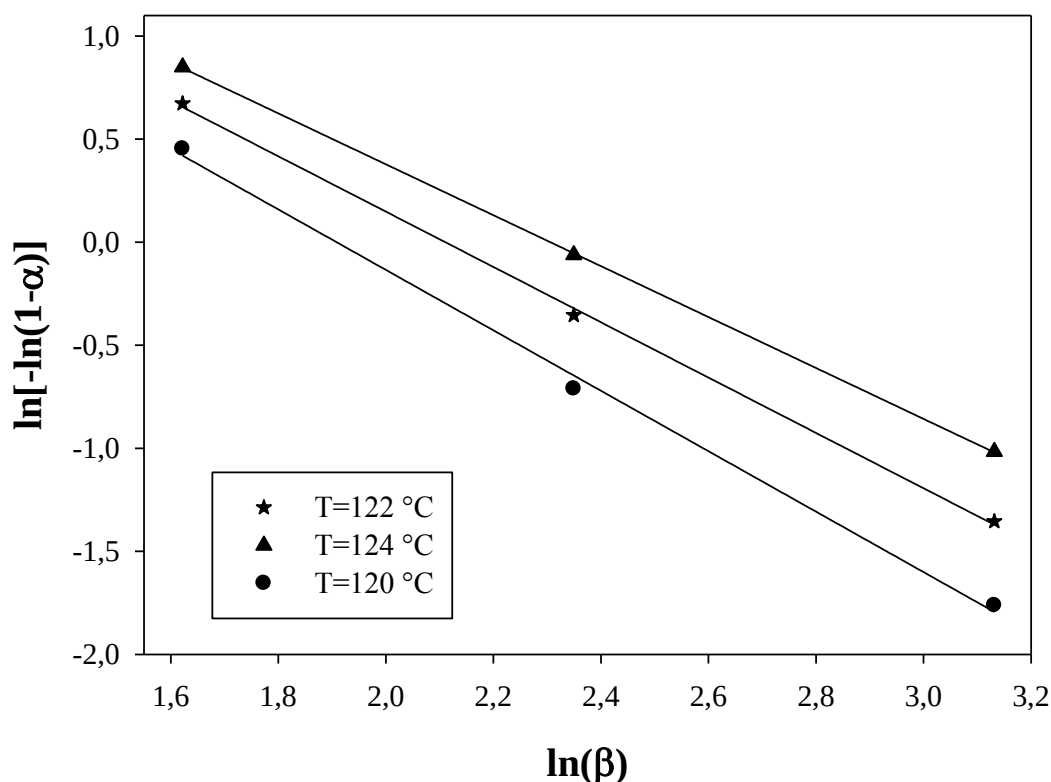
19. táblázat: Az Avrami görbékre illesztett lineáris egyenesek egyenletéből számolt m faktor

Minta	CNT tartalom (%)	β			
		2 Kmin ⁻¹	5 Kmin ⁻¹	10 Kmin ⁻¹	20 Kmin ⁻¹
PET/CNT-01	0	3,8	3,0	2,3	1,4
PET/CNT-02	0,85	3,3	2,5	2,0	1,3
PET/CNT-03	1,4	2,3	2,1	1,8	1,3
PET/CNT-04	2,62	2,3	2,1	1,9	1,4
PET/CNT-05	4,88	2,7	2,7	2,1	1,5

Az m paraméter értéke csökken a szén nanocső tartalom növekedésével, majd egy minimumpontot követően ismét nő az értéke. Mivel ez a kristálynövekedés dimenziójára jellemző paraméter, feltételezhetjük, hogy míg a tiszta polimer esetén a kristályosodás a tér mindhárom dimenziójának irányában szabadon történik, addig a szén nanocső jelenléte befolyásolja a növekedés irányát. Ez az irányító hatás egy bizonyos szén nanocső tartalom fölött már nem fejt ki ugyanolyan hatékonysággal szerkezetformáló erejét, és ismét szabad kristálynövekedés következik be.

Az Ozawa elmélet szintén használható a polimerek anizoterm kristályosodási kinetikájának leírására. Az elmélet szerint a kristályosodás mértéke (α) a 21. egyenletben leírtak szerint függ a hőmérséklettől adott felfűtési sebesség mellett.

Ha az Ozawa elmélet alapján megadott összefüggés helyesen írja le az anizoterm kristályosodás kinetikáját, akkor az $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ vs. $\ln\beta$ függvény egyenest kell, hogy adjon, mely egyenes 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 40. ábra szemlélteti. A számolt paraméterek értékét a 20. táblázat tartalmazza.



40. ábra: A $k(T)$ és n paraméterek számításához használt egyenesek (PET-CNT/03)

20. táblázat: A számolt n és $\ln(k(T))$ faktorok

Minta	CNT tartalom (%)	T [°C]					
		120		122		124	
		n	$\ln(k(T))$	n	$\ln(k(T))$	n	$\ln(k(T))$
PET-CNT/01	0	4,33	6,87	3,63	6,31	2,95	5,54
PET-CNT/02	0,85	2,38	4,12	2,10	3,95	1,86	3,80
PET-CNT/03	1,4	1,47	2,80	1,34	2,83	1,24	2,85
PET-CNT/04	2,62	1,35	2,79	1,16	2,74	0,96	2,68
PET-CNT/05	4,88	1,67	3,40	1,52	3,34	1,41	3,30

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

4.8. A hidegkristályosodásra jellemző kinetikai paraméterek

A kinetikai vizsgálatok első lépéseként a különböző felfűtési sebességek során kapott mérési eredményekből meghatároztam a kristályosodási folyamatot jellemző aktiválási energiát, illetve ennek ismeretében az $y(\alpha)$ és $z(\alpha)$ függvények segítségével megállapítottam, hogy a JMA modell alkalmazható a kristályosodás kinetikai jellemzésére. Ezt követően az m és n paramétereket számoltam a korábban ismertetett módszerek alapján. Az egyes minták esetén kapott értékeket a 21. táblázat tartalmazza.

21. táblázat: A hidegkristályosodás kinetikai paraméterei a különböző minták esetén

Minta	CNT tartalom (%)	n (T = 124 °C)	k(T) (T=124 °C)	A	m ($\beta = 5$ Kmin ⁻¹)	E _a (kJmol ⁻¹)
PET/CNT-01	0	2,95	19,11	1,47E+26	2,96	180,6
PET/CNT-02	0,85	1,86	6,42	9,96E+23	2,50	169,84
PET/CNT-03	1,40	1,24	3,46	2,87E+23	2,11	168,88
PET/CNT-04	2,62	0,96	2,61	9,52E+19	2,07	142,98
PET/CNT-05	4,88	1,41	4,10	6,00E+18	2,66	131,83

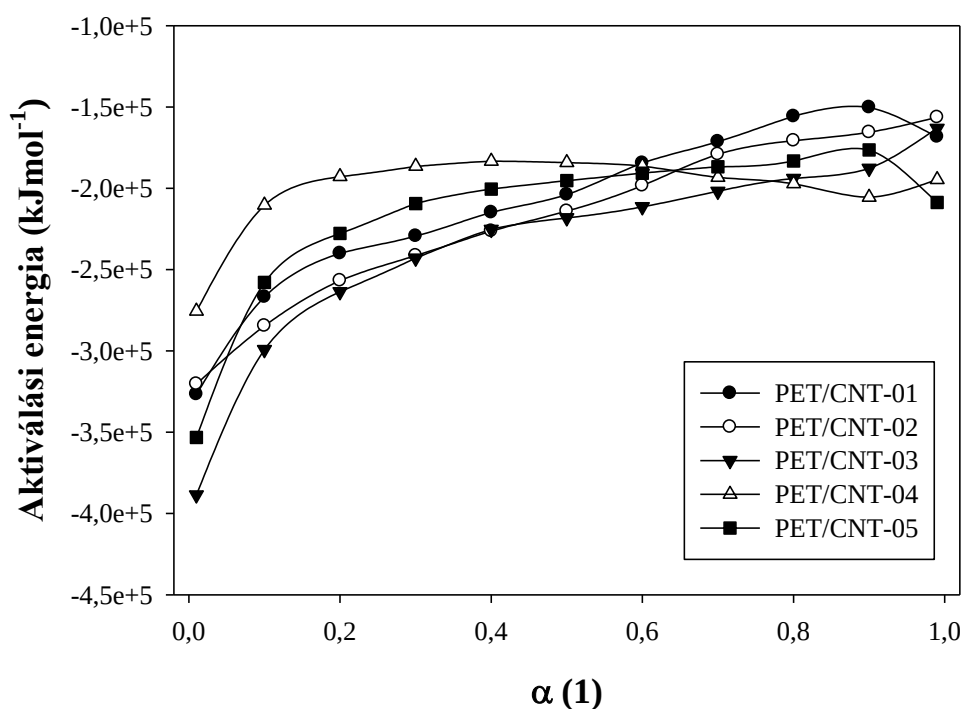
A számolt aktiválási energiák értéke a szén nanocső tartalom növekedésével párhuzamban csökken, ami egybevág a 4.2. fejezetben leírtakkal, miszerint feltételezhető, hogy a kristályképződés során a szén nanocső gócként funkcionál, így katalizálja a folyamatot, amely emiatt már alacsonyabb hőmérséklet tartományban végbe tud menni, tehát várhatóan alacsonyabb az aktiválási energia. Az n paraméter értéke egy minimum értéken megy keresztül, a paraméter 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 egészen addig, míg az erősítőanyag további adagolásával annak pozitív hatása csökken. Az m paraméter értéke is egy extrémumon megy keresztül, a szén nanocső tartalom növekedésével először csökkenő, majd ismét növekvő tendenciát mutat. 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.

4.9. *A visszakristályosodás kinetikai vizsgálata*

A visszakristályosodás kinetikai vizsgálata sorána hidegkristályosodás leírásához alkalmazott kinetikai módszerek nem alkalmazhatóak a negatív felfűtési sebességek miatt. Az aktiválási energia meghatározására így a Friedman által kidolgozott differenciális módszert alkalmaztam, majd a kinetikára jellemző paramétereket a Jeziorny által módosított Avrami-egyenlet segítségével határoztam meg [57].

4.9.1. *Az aktiválási energia meghatározása a Friedman-módszerrel*

A 18. egyenlet bal oldalát ábrázolva az $1/T_{\alpha,i}$ függvényében egy adott kristályosodottság és hűtési sebesség mellett, az aktiválási energia a pontokra illesztett egyenes meredekségéből meghatározható. A Friedman-módszer segítségével kapott eredményeket a 41. ábra szemlélteti, ahol megfigyelhető, hogy az aktiválási energia abszolút értéke a kristályosodási folyamat során csökken. A görbék lefutása hasonló jelleget mutat, de valódi tendencia a szén nanocső tartalom és az aktiválási energia megváltozása között ezen módszer esetén nem tapasztalható. Minden esetben az aktiválási energia jelentősen kis konverziófokok mellett változott nagyot.



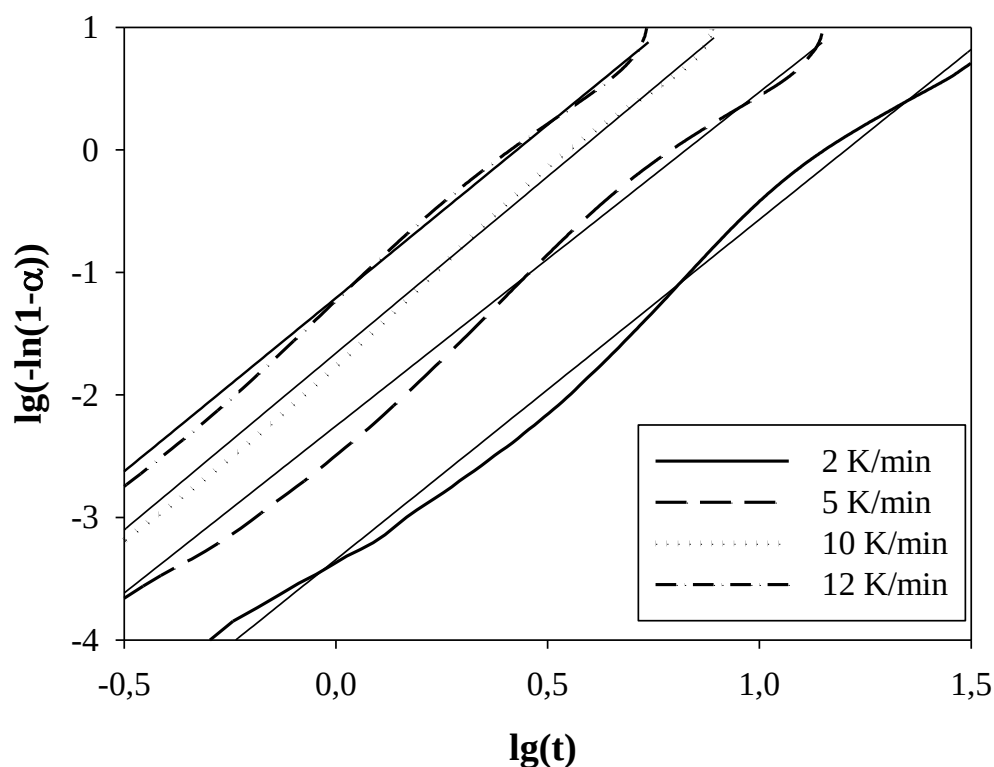
41. ábra: A Friedman módszer segítségével számolt aktiválási energiák változása a kristályosodási folyamat során

4.9.2. A visszakristályosodás kinetikai paramétereinek meghatározása

Az Avrami-egyenlet a folyamatra jellemző idő függvényében is felírható, ahogyan azt a 34. egyenlet is mutatja [46].

$$1 - \alpha(t) = \exp(-k(T) \cdot t^n) \quad (34)$$

Az egyenletben n az Avrami-exponens, míg $k(T)$ a reakciósebességi állandó. A paramétereket az egyenlet logaritmizálása után kapott $\lg(-\ln(1 - \alpha(t)))$ kifejezés $\lg t$ függvényében való ábrázolásával nyerhetjük, ahogyan azt a 42. ábra is mutatja.



42. ábra: A kinetikai paraméterek meghatározásához illesztett egyenesek

A kapott görbék a vizsgált időtartományban közel lineáris lefutásúak, a lineáris szakaszra illesztett egyenes meredeksége alapján meghatározható az Avrami-exponens, az egyenesek tengelymetszetét felhasználva pedig számolható a kristályosodási folyamatra jellemző sebességi állandó. A kapott paraméterek értékeit egyes hűtési sebességek esetén a 22. és 23. táblázatok tartalmazzák.

22. táblázat: A visszakristályosodásra számolt n paraméterek (Avrami exponensek)

Minta	CNT tartalom (%)	n			
		2 K/perc	5 K/perc	10 K/perc	12 K/perc
PET/CNT-01	0	3,09	3,07	2,56	2,92
PET/CNT-02	0,85	2,95	2,79	3,03	2,68
PET/CNT-03	1,40	2,41	2,88	2,86	2,75
PET/CNT-04	2,62	2,78	2,83	2,96	2,87
PET/CNT-05	4,88	2,82	3,29	3,37	2,57

23. táblázat: A visszakristályosodásra számolt reakciósebességi állandók

Minta	CNT tartalom (%)	lg(k(T))			
		2 K/perc	5 K/perc	10 K/perc	12 K/perc
PET/CNT-01	0	-2,72	-1,86	-0,69	-0,53
PET/CNT-02	0,85	-3,34	-2,39	-1,86	-1,20
PET/CNT-03	1,4	-2,70	-2,37	-1,72	-1,13
PET/CNT-04	2,62	-3,36	-2,34	-1,70	-1,23
PET/CNT-05	4,88	-3,35	-2,90	-2,11	-1,07

A módszer során kapott Avrami-exponensek és reakciósebességi állandók értékének a szén nanocső tartalom hatására bekövetkező ingadozása arra enged következtetni, hogy az a szén nanocső beépítése a szerkezetbe jelentősen befolyásolja a magképződés és növekedés folyamatát, illetve, hogy az olvadékból történő visszakristályosodási folyamat nem írható le egy egyszerű egylépcsős folyamatként. Hasonló eredményeket találtak PET-szén nanocső kompozitok olvadékból történő visszakristályosítása során Gao és társai [46], valamint Antoniadis és társai [58].

5. Összefoglalás

Dolgozatomban különböző összetételű poli(etilén-tereftalát) (PET) – szén nanocső (CNT) mintákon differenciális pásztázó kalorimetriával végzett vizsgálatok eredményeit ismertettem. Munkám során vizsgáltam, hogy a kompozitokban különböző koncentrációban megtalálható erősítőanyag miként módosítja a polimer fázisátalakulásaira jellemző kalorikus értékeket.

A polimer felhasználhatóságának szempontjából kiemelkedő fontosságú, hogy milyen mértékben tartalmaz kristályszerkezetet, illetve a jelen lévő kristályszerkezet milyen minőségű. Ezen okból kifolyólag vizsgálataim során külön nagy hangsúlyt fektettem a differenciális pásztázó kalorimetria által nyújtott lehetőségek kiaknázására, hogy minél szélesebb körű ismeretet szerezhessenek a kristályosodási folyamatokról.

A kinetikai vizsgálatok során egy módosított Málek-módszert alkalmaztam, melynek első lépéseként meghatároztam a folyamatra jellemző aktiválási energiát. Az aktiválási energia ismeretében a folyamatokat legjobban leíró kinetikai modellegyenlethez jutottam, melynek jellemző paramétereinek meghatározásával információt kaptam a keletkező kristályok minőségéről.

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. 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. and J. de Paula, *Physical Chemistry*. 2009: W. H. Freeman.
7. Serfőző, J., *Műanyagok tulajdonságai és vizsgálata I*. 1971, Budapest: Műszaki Könyvkiadó.
8. Long, Y., R.A. Shanks, and Z.H. Stachurski, *Kinetics of polymer crystallisation*. Progress in Polymer Science, 1995. **20**(4): p. 651-701.
9. Christian, J.W., *Chapter 12 - Formal Theory of Transformation Kinetics*, in *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, J.W. Christian, Editor. 2002, Pergamon: Oxford. p. 529-552.
10. Flory, P.J. and A.D. McIntyre, *Mechanism of crystallization in polymers*. Journal of Polymer Science, 1955. **18**(90): p. 592-594.
11. Di Lorenzo, M.L. and C. Silvestre, *Non-isothermal crystallization of polymers*. Progress in Polymer Science, 1999. **24**(6): p. 917-950.
12. Domasius Nwabunma, T.K., *Polyolefin Blends*. 2008: John Wiley & Sons. 688.
13. Ozawa, T., *Kinetics of non-isothermal crystallization*. Polymer, 1971. **12**(3): p. 150-158.
14. Sbirrazzuoli, N., et al., *Integral, differential and advanced isoconversional methods: Complex mechanisms and isothermal predicted conversion-time curves*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2009. **96**(2): p. 219-226.
15. Málek, J., *The kinetic analysis of non-isothermal data*. Thermochimica Acta, 1992. **200**(0): p. 257-269.
16. Málek, J., *A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermoanalytical data*. Thermochimica Acta, 1989. **138**(2): p. 337-346.
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. Matusita, K., Konatsu, T; Yokota, R., *J. Mater. Sci*. 1984.
19. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics, Volume 3: Crystal Melting*. 1980: Academic Press.
20. Hoffman D.; Weeks, J.J., *Res. Nat. Bur. Stand*. 1962.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.

25. 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.
26. 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.
27. Bánhegyi, G., *Poli(etilén-tereftalát) (PET) újrafeldolgozása a tulajdonságok javításával* Műanyagipari szemle, 2005. **2005/05**.
28. Ádámné Major, A., *Többfalú szén nanocső tartalmú polimer nanokompozitok előállítása és tanulmányozása*. Műszaki Anyagtudományi Kar, Polimermérnöki Tanszék, Miskolc, 2011(Doktori (PhD) értekezés).
29. Kürti, J., *Szén nanocsövek*. Fizikai szemle, 2007. **2007/3**.
30. Biró, L.P., *Újszerű szén nanocső architektúrák*. "Magyar tudomány", 2003.
31. Feng, Y., et al., *Thermal degradation mechanism and kinetics of polycarbonate/silica nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2014. **107**(0): p. 129-138.
32. Papageorgiou, D.G., et al., *Effect of nanofiller's size and shape on the solid state microstructure and thermal properties of poly(butylene succinate) nanocomposites*. Thermochimica Acta, 2014. **590**(0): p. 181-190.
33. Lai, M.-C., et al., *Effect of swelling agent on the physical properties of PET–clay nanocomposite materials prepared from melt intercalation approach*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(5–6): p. 1371-1374.
34. Ke, Z. and B. Yongping, *Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization*. Materials Letters, 2005. **59**(27): p. 3348-3351.
35. Chang, J.-H., et al., *Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers*. Polymer, 2004. **45**(3): p. 919-926.
36. Wang, Y., et al., *Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2006. **37**(6): p. 399-407.
37. Calcagno, C.I.W., et al., *The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites*. Polymer, 2007. **48**(4): p. 966-974.
38. Calcagno, C.I.W., et al., *The role of the MMT on the morphology and mechanical properties of the PP/PET blends*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(10–11): p. 2193-2200.
39. Yesil, S., *Effect of carbon nanotube reinforcement on the properties of the recycled poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) (r-PET/PEN) blends containing functional elastomers*. Materials & Design, 2013. **52**(0): p. 693-705.
40. Dehghani, A., et al., *Mechanical and thermal properties of date palm leaf fiber reinforced recycled poly (ethylene terephthalate) composites*. Materials & Design, 2013. **52**(0): p. 841-848.
41. Merijs Meri, R., et al., *Elasticity and long-term behavior of recycled polyethylene terephthalate (rPET)/montmorillonite (MMT) composites*. Composite Structures, 2014. **111**(0): p. 453-458.
42. Anand K, A., et al., *PET-SWNT nanocomposites through ultrasound assisted dissolution-evaporation*. European Polymer Journal, 2007. **43**(6): p. 2279-2285.
43. Anoop Anand, K., U.S. Agarwal, and R. Joseph, *Carbon nanotubes induced crystallization of poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, 2006. **47**(11): p. 3976-3980.
44. Cruz-Delgado, V.J., et al., *Carbon nanotube surface-induced crystallization of polyethylene terephthalate (PET)*. Polymer, 2014. **55**(2): p. 642-650.

45. Nanni, F., et al., *Effect of MWCNT alignment on mechanical and self-monitoring properties of extruded PET–MWCNT nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(10): p. 1140-1146.
46. Gao, Y., et al., *Functionalized multi-walled carbon nanotubes improve nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate)*. Polymer Testing, 2008. **27**(2): p. 179-188.
47. Jin, S.H., Y.-B. Park, and K.H. Yoon, *Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(15–16): p. 3434-3441.
48. Tzavalas, S. and V.G. Gregoriou, *Uniaxially stretched PET/PET-MWNT nanocomposites: Effect of the MWNTs on the chain conformations of PET*. Vibrational Spectroscopy, 2008. **46**(2): p. 135-140.
49. Lee, H.-J., et al., *In Situ Synthesis of Poly(ethylene terephthalate) (PET) in Ethylene Glycol Containing Terephthalic Acid and Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNTs) as an Approach to MWNT/PET Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(20): p. 5057-5064.
50. Yoo, H.J., Y.C. Jung, and J.W. Cho, *Effect of interaction between poly(ethylene terephthalate) and carbon nanotubes on the morphology and properties of their nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008. **46**(9): p. 900-910.
51. Tzavalas, S., et al., *Polyethylene terephthalate–multiwall nanotubes nanocomposites: Effect of nanotubes on the conformations, crystallinity and crystallization behavior of PET*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008. **46**(7): p. 668-676.
52. T. Molnár, C.V., L. Bartha, *Effects of washing of raw material on properties of CNT containing PET composites*. Hungarian Journal of Industry and Chemistry, 2014. **42**(1): p. 31-37.
53. Kim, J.Y., et al., *Influence of modified carbon nanotube on physical properties and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate) nanocomposite*. Polymer Composites, 2010. **31**(5): p. 858-869.
54. Vyazovkin, S., et al., *ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations*. Thermochimica Acta, 2014. **590**(0): p. 1-23.
55. Sbirrazzuoli, N., Y. Girault, and L. Elégant, *The Málek method in the kinetic study of polymerization by differential scanning calorimetry*. Thermochimica Acta, 1995. **249**(0): p. 179-187.
56. Ozawa, T., *Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis*. Journal of Thermal Analysis, 1970. **2**(3): p. 301-324.
57. Jeziorny, A., *Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c.* Polymer, 1978. **19**(10): p. 1142-1144.
58. Antoniadis, G., et al., *Melt-crystallization mechanism of poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotubes prepared by in situ polymerization*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009. **47**(15): p. 1452-1466.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni a 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 projekt keretében.

Veszprém, 2014. november