



MŰSZAKI ÉS INFORMATIKAI KAR



NEUMANN JÁNOS
EGYETEM



INNOVATÍV JÁRMŰVEK ÉS
ANYAGOK TANSZÉK

Poliamid alapú szén nanocsöves nanokompozitok izoterm kristályosodásának vizsgálata

OTDK dolgozat

Készítette: Tóth Ádám

Konzulens: Ádámné Dr. Major Andrea – Főiskolai tanár

Kecskemét
2022.

Tartalomjegyzék

TARTALOMJEGYZÉK	2
BEVEZETÉS	4
1. FELHASZNÁLT ANYAGOK	5
1.1. POLIAMID (PA)	5
1.1.1. Az egyik legfontosabb műszaki polimer a Poliamid	5
1.1.2. A poliamidok fajtái	5
1.1.3. Poliamid 6 előállítás	6
1.1.4. Poliamidok tulajdonságai	6
1.1.5. Poliamid felhasználási területei	8
1.2. SZÉN NANOCső	8
1.2.1. Szén nanocsövek csoportosítása	8
1.2.2. Szén nanocsövek bemutatása	8
1.2.3. Szén nanocső tulajdonságai	10
2. KOMPOZITOK	11
2.1. KOMPOZITOKRÓL ÁLTALÁNOSAN	11
2.2. NANOKOMPOZITOKRÓL ÁLTALÁNOSAN	11
2.2.1. Polimer mátrixú nanokompozitok	12
2.2.2. Polimer mátrixú nanokompozitok tulajdonságai	13
2.2.3. Polimer mátrixú nanokompozitok felhasználása	14
3. A POLIMEREK KRISTÁLYOSODÁSI FOLYAMATA	15
3.1. A KRISTÁLYOSODÁS FELTÉTELEI	15
3.2. A KRISTÁLYOS POLIMEREK TULAJDONSÁGAI	15
3.3. A KRISTÁLYOS SZERKEZETET FELÉPÍTŐ EGYSÉGEK	16
3.4. A KRISTÁLYOS SZERKEZET KIALAKULÁSA	17
3.4.1. A gócképződés	17
3.4.2. Kristálynövekedés	18
3.4.3. A kristályossági kinetika	18
3.4.4. Az Avrami egyenlet	19
3.4.5. Az Aktiválási energia	19
3.4.6. Az egyensúlyi kristályolvadási hőmérséklet	19
4. KEVERÉS ELMÉLETI ALAPJA	21
4.1. IDMX KEVERŐBERENDEZÉS	21
4.2. ALAPANYAG KEVERÉS	22
5. POLIMEREK VIZSGÁLATA TERMODINAMIKAI MÓDSZERREL	23
5.1. NANOKOMPOZITOK VIZSGÁLATÁNAK TERMODINAMIKAI MÓDSZEREI	23
5.2. DIFFERENCIÁL PÁSZTÁZÓ KALORIMETRIA (DSC - DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER)	23
5.3. HŐÁRAM FLUXUSOS DSC MÉRÉS	24
5.4. HŐÁRAM FLUXUSOS DSC MÉRÉS ELVEI ÁBRÁJA	25
5.5. DSC FELHASZNÁLÁSA, ALKALMAZÁSI TERÜLETEI	26
5.5.1. A mérés során kapható általánosított görbék értelmezése	26
6. KÍSÉRLETI RÉSZ	28
6.1. AZ IZOTERM KRISTÁLYOSÍTÁS DSC PROGRAMJA	28
6.1.1. Az izoterm kristályosodás kinetikája	28
6.1.2. Avrami kivető meghatározása	31
6.1.3. Aktiválási energia meghatározása	34
6.2. OLVADÁS GÖRBE, TERMODINAMIKAI OLVADÁSPONT	37

ÖSSZEFOGLALÁS.....	42
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	43
ÁBRAJEGYZÉK.....	44
IRODALOMJEGYZÉK.....	45

Bevezetés

Napjainkra a legszélesebb körben felhasznált anyag a műanyag. Az élet minden területén alkalmazzák valamilyen formában. A hétköznapi használati eszközeinktől kezdve, az autóiparon át, egészen az űrkutatásban is nagy szerepe van, az egyedi tulajdonságainak köszönhetően. Az úgynevezett tömegműanyagok lényegesen olcsóbbak, mint a fémek, elsősorban előállítási költségük miatt. Így mára a használati tárgyaink nagy részét már műanyagból állítják elő. Fémekkel szembeni nagy előnye, hogy feldolgozhatósága gyorsan automatizálható, mint például fröccsöntés és extrudálás. Így a termelékenységi mutatója lényegesen magasabb, mint a fémeknek. Illetve a műanyag a fémekhez képest, korrózióállóbb és elektromos szigetelő. Elsősorban ára, illetve kis súlya miatt, gyakran veszi igénybe a csomagolóipar. A folyamatos fejlesztések révén, egyre szélesebb körben használják fel, akár a járműipar vagy az egészségügy területén is, de új modern épületekben is alapanyagnak számít a műanyag. Elterjedt módszer a különféle keverékek és kompozit anyagok előállítása. A kompozit anyag két vagy több makroszkopikus komponensből áll. A kompozitoknál a könnyű súly mellett nagyobb szilárdság is jellemző. Az új kompozit anyagok előállítását egyre nagyobb mértékben érinti a tudományos és technológiai élet, melynek gyorsan fejlődő területe a nanotechnológia. E tudományág eredményeiből olyan anyagok állíthatók elő, amelyek az élet számos területén meghatározóak és nélkülözhetetlenek lehetnek.

A kutató munkám során célom volt laboratóriumi körülmények között vizsgálni nanokompozitokat, amelyek poliamid 6-ból és többfalú szén nanocsőből állnak. A nanokompozitokat egy speciális IDMX típusú keverőberendezés segítségével állították elő. A mintákat hőáram-fluxusos DSC mérőberendezéssel vizsgáltam izoterm körülmények között. A kapott görbék kiértékelése után következtetéseket vontam le a kialakuló kristályfázisról és annak morfológiai képződményéről. Vizsgáltam, hogy a szén nanocső tartalom milyen hatással van az aktiválási energia nagyságára. Illetve megállapítottam a vizsgált nanokompozit termodinamikai olvadáspontját is.

1. Felhasznált anyagok

1.1. Poliamid (PA)

1.1.1. *Az egyik legfontosabb műszaki polimer a Poliamid*

Napjainkra a szintetikus polimerek behálózzak az életünket, bármilyen eszközt használunk a mindennapokban, a szintetikus polimerek jelen vannak az életünkben. Kettő fontos csoportot tudunk megkülönböztetni, bár manapság már az erős éles határ kezd elhalványulni a két csoport között.

Szintetikus polimerek csoportosítása:

- tömegpolimerek pl.: PE_{polietilén}, PP_{polipropilén}
- műszaki polimerek pl.: PA_{poliamid}, ABS_{Akrilnitril-butadién-sztirol}

A műszaki polimerek között leggyakrabban alkalmazott anyag a poliamid, mely kitűnő mechanikai tulajdonságai mellett a polimerekhez képest igen jó hőállósággal is rendelkezik. Ellentétben a legtöbb tömegpolimerhez képest a poliamid nem szénláncú polimerek csoportjába tartozik, hanem a heteroláncú (hetero atomot tartalmaz pl.: O,N) polimerek csoportján belül az amid csoportba tartozik. Ahogy a csoport elnevezése is sugallja a polimerláncban amid kötések találhatók (amely --CO--NH-- kötést jelent). Nem csak a polimerekben található amid kötés, hanem a természetben is ki tud alakulni, mint például: a fehérjében, a gyapjúban, a selyemben, az izomszövetben vagy a kötőszövetben. 1937-ben W. Carothers (USA) szabadalmával kezdődött meg a szintetikus poliamid gyártása és világszinten az elterjedés, alkalmazása. [1]

1.1.2. *A poliamidok fajtái*

Az iparban többféle poliamidot különböztetnek meg az alapján, hogy alapszerkezetben hány darab szénatom van az a nitrogénatomok között. Tehát a metilén és az amid csoport arányát és annak elhelyezkedése adja meg, hogy milyen poliamidról is beszélhetünk. A rendezettséggel szoros kapcsolatban van a kristályossági fog mértéke és a morfológia is.

Napjainkban 5 főfajta poliamidot különböztetünk meg az iparban:

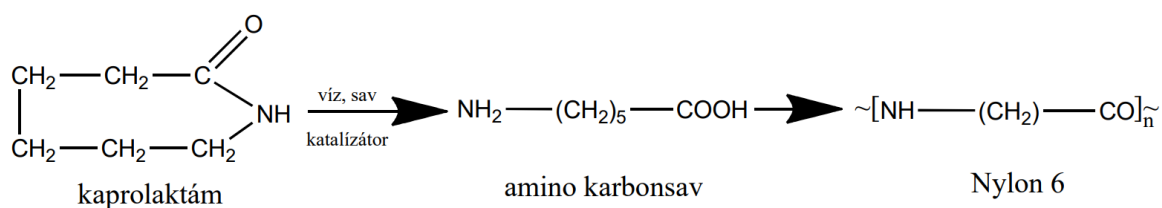
- Poliamid 6 (PA6):** 1938 körül Németországban fejlesztették ki. A poliamid 6 tulajdonságai: jó mechanikai szilárdság mellett a kiváló kopásállóság is jellemzi. A jó hőállóság és jó vegyszerállóság miatt előszeretettel alkalmazzák az iparban motorburkolatok belső elemeként. A nagy vízfelvétel miatt (ami akár 3-4% is lehet) gyenge méretstabilitás jellemzi, emiatt feldolgozása körülményes. [2]
- Poliamid 66 (PA6.6):** 1935 körül dolgozták ki az Egyesült Államokban. A poliamid 66 tulajdonságai hasonlítanak a poliamid 6 tulajdonságaihoz. Hőállósága és olvadáspontja

magasabb, mint a poliamid 6-nak. Vízfelvétele valamivel kisebb ez által méretstabilitása is lényegesen jobb. [2]

- c. **Poliamid 11 (PA11):** Franciaországban fejlesztették ki. A poliamid 11 legfontosabb tulajdonsága, hogy olvadáspontja 35-40°C-kal alacsonyabb, mint a poliamid 6-é. A vízfelvétele sokkal kisebb mértékű, mint a poliamid 6 és 66 esetében. Kiemelkedően jó ütésállósággal jellemezhető, képes -40°C-ig megőrizni (kisebb veszteségekkel) ütésállóságát. [2]
- d. **Poliamid 12 (PA12):** Németországban dolgozták ki. A mechanikai jellemzői alacsonyabbak, mint a poliamid 6-é, de kisebb vízfelvétellel rendelkezik. Üzemanyag ellátó rendszerekben gyakran készülnek a csövek PA 12-ből többrétegű megoldásban, illetve kis sűrűség jellemzi [2]
- e. **Poliamid 4.6 (PA4.6):** A poliamid 6 anyaghoz képest magasabb a hőállósága, jobb a hőterhelhetősége és kiemelkedően jó kúszásállósággal rendelkezik. Alkalmazásakor POM, illetve PET kiváltására gyakran használják, ha már öregedési és kifáradási követelményeknek nem felelnének meg az előbbi anyagok. [2]

1.1.3. Poliamid 6 előállítása

A poliamidok előállítását az iparban, diaminokból és dikarbonsavból egyensúlyi polikondenzációval végzik, melynek folyamatát az 1. ábra mutatja.



1. ábra: Poliamid 6 előállítása [3]

A reakciót nitrogénatmoszférában magas hőmérsékleten (240-270°C között) ömledékben végzik, miközben a víz folyamatosan elpárolog. A diamin- és dikarbonsav alapú poliamidoknál a monomerekből úgynevezett Nylon-sót (AH-só) állítanak elő, ezáltal biztosítják az ekvimolós monomer arányt. A Nylon-sót a reakció végén átkristályosodással tisztítják. A polikondenzátumot, amely elszíneződésmentes egy fonófejen keresztül átnyomják, majd granulátum, por vagy szálanyag formájában értékesítik. [3]

1.1.4. Poliamidok tulajdonságai

A poliamid alapvető tulajdonságait a metilén és az amid csoportok aránya határozza meg, de általánosságban elmondható a poliamidokról, hogy a fő jellemzője a nagy mechanikai szilárdság, ami nagymértékben függ a kristályossági foktól és annak alakjától is. Jó kifáradási

szilárdság jellemzi, csúsztatási és csillapítási képessége a kopásállósággal együtt igen magas. A poliamidok tulajdonságát a láncok között kialakuló másodlagos kötések, úgynevezett hidrogén hidak jelentősen befolyásolják. Tulajdonságait különböző adalékanyagokkal lehet javítani. Például szénszál vagy szén nanocső erősítéssel a mechanikai szakítószilárdságát már kismértékű erősítőanyag hozzáadásával is, nagymértékben lehet javítani. Magas hőállóság mellett, viszont hőtágulása igen alacsony. Relatív szűk olvadási hőmérséklet tartománnyal jellemezhető. [1]

Nagy problémát tud okozni feldolgozásakor a magas nedvesség felvevő képessége. Emiatt feldolgozás előtt szárítani kell az alapanyagot és szárítás után zárt rendszerben kell eljuttatni a feldolgozógéphez. Ha szárítás után újra szabad levegőre kerül, akkor a környezet páratartalmát gyorsan felveszi, mely nagymértékben rontja feldolgozhatóságát. A poliamidok szárítása hosszú folyamat, amelyet az iparban leggyakrabban szárazlevegős szárítóval végzik. A szárítás minimum 3 óra, mivel az alapanyag szárítása során nem csak felületi, hanem belső (keresztmetszeti) nedvesség is el kell távolítani az alapanyagból. Nem megfelelő szárítás esetén, a késztermék (extrudátum, fröccsöntött termék) felületi érdessége magas, a legtöbb esetben hibás, zárványos terméket kapunk, amely nem felelhet meg a minőségügyi követelményeknek. Intenzív fény hatására a poliamid öregszik és kifakul, tartós intenzív infravörös sugárzás hatására a polimer láncok felszakadnak és az anyag tönkre megy. [1]

A 1. táblázat mutatja az iparban leggyakrabban felhasznált poliamid fajták legfontosabb tulajdonságait.

1. táblázat: Leggyakrabban használt poliamidok tulajdonságainak értékei [1]

Tulajdonságok	Egység	Poliamid 6	Poliamid 12	Poliamid 66
Fizikai tulajdonságok:				
Sűrűség	g/cm ³	1,13	1,01	1,13
Vízfelvétel	%	1,6	0,7	2,8
Telítettségi vízfelvétel	%	9,5	1,5	8,5
Mechanikai tulajdonságok:				
Szakító szilárdság	MPa	80	50	100
Szakító nyúlás	%	50	10	50
Húzó rug. modulus	GPa	3,2	1,5	2,6
Hajlító szilárdság	MPa	100	-	120
Hajlító modulus	GPa	2,2	1,2	2.8
Termikus tulajdonságok:				
Olvadási hőmérséklet (T _m)	°C	220	178	255
Üvegesedési hőmérséklet (T _g)	°C	60	55	-

1.1.5. Poliamid felhasználási területei

Felhasználhatósága széles hőmérséklet tartományban lehetséges, akár -40°C és $+140^{\circ}\text{C}$ között is alkalmazható. A gyakori felhasználása a ruhaiparban történik, elsősorban lágy poliamidszálakat készítenek belőle. Ezen szálak felhasználásával fehérneműt, bélés-ruhablúzanyagokat, harisnyát, fürdőruhákat, esőkabátot készítenek belőle. Gyapjával, pamuttal, plüssökhöz vegyítik, illetve közbélés előállítására is hasznosítják. A kopásállósága és szakítószilárdsága jó, nagyon rugalmas, kevésbé gyűrődő jellegű szálanyag. Az előállítástól függ csak, hogy a szálak a magas fényűtől a mattig, a finomtól a merevig milyen típusúak lehetnek.

A ruhaipar mellett, az autó- és gépjármű iparban is szívesen alkalmazzák, napjainkra 40%-os részesedéssel, mint motortérben burkolatielelem, illetve forrógázok szűrőelemjeként. A korábban fémből készült levegő/üzemanyagkeverék elosztókat napjainkra poliamid 6 mátrixú kompozitokból gyártják. Gépgyártásban csapágyak, görgők, rögzítő elemekként alkalmazzák, gyakran alacsonyabb terhelésnek kitett, nehezen cserélhető helyeken. [4]

1.2. Szén nanocső

1.2.1. Szén nanocsövek csoportosítása

A szén nanocsöveket alapvetően két nagyobb csoportra lehet felosztani:

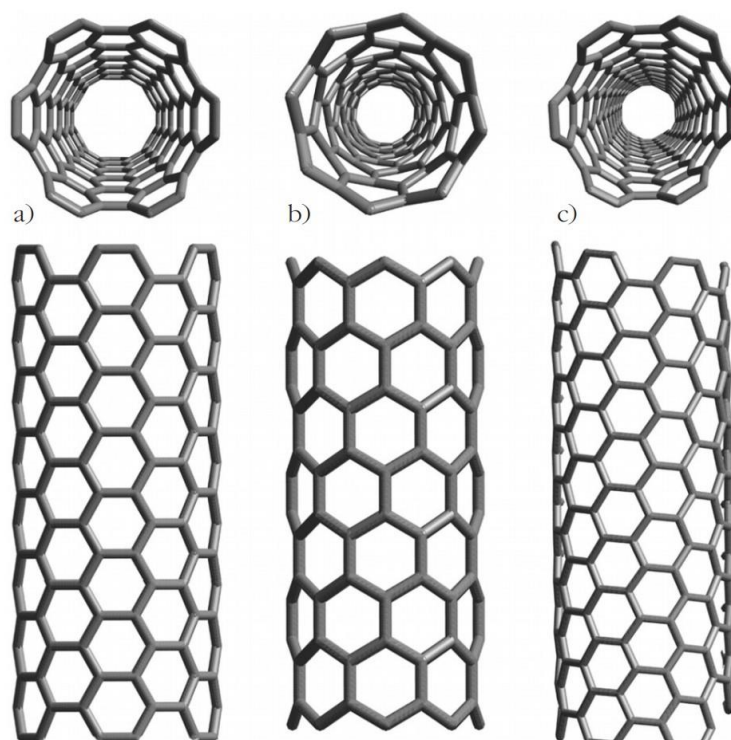
1. egyfalú szén nanocső (SWCNT - **S**ingle-**W**alled Carbon Nano**T**ube)
2. többfalú szén nanocső (MWCNT - **M**ulti-**W**alled Carbon Nano**T**ube)

Az egyfalú szén nanocső egy tökéletes hengerré tekert, 10 atom vastagságú grafitrétegből (grafén) épül fel. A többfalú szén nanocső, viszont koaxiálisan egymásban elhelyezett egyfalú csövekből áll úgy, hogy a hengerek megközelítőleg 0,34 nm távolságban helyezkednek el egymástól. Az egymásba épülő csövek száma széles skálán mozog a 2-től egészen 100-ig is változhat a számuk. [5]

1.2.2. Szén nanocsövek bemutatása

A nanotechnológiában kiemelt szerepe van a szén nanocsöveknek. Az egyfalú szén nanocső egy henger alakú belül teljesen üreges cső, amelynek „falán” helyezkednek el a szénatomok. Fontos kiemelni, hogy a henger átmérője nanométeres nagyságrendű. A többfalú szén nanocsövek átmérője megközelítőleg 2 és 20 nm közé esnek, illetve a falak közötti távolság körülbelül 0,34 nm. Nanocsövek végei lehetnek zártak, illetve nyitottak is. Három szén nanocső alakot különböztetünk meg, amely két vektor koordinátával ($\vec{n}$, $\vec{m}$), (kiralitási indexszel) adunk meg. Amit kiralitási vektornak a hatszöges rács két primitív vektorára vonatkozó komponense.

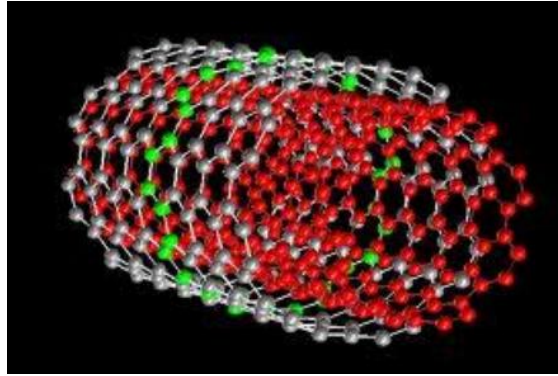
Ha $\vec{n} = \vec{m}$, akkor az egyes szén-szén kötések merőlegesek a csőhossz tengelyére, ilyenkor karosszék csövekről beszélünk. (2.a ábra) Ha $\vec{n}$ vagy $\vec{m}$ vektor valamelyik tagja nullvektor, akkor bizonyos szénkötések párhuzamosak a cső hossz tengelyével ezek a cikk-cakk csövek. (2.b ábra) Speciális esetekben léteznek a csőnek tükörsíkjai, de általános esetben nem létezik. Ilyenkor $\vec{n}, \vec{m}$ vektorok nem lehetnek azonos értékűek és nem lehetnek nullvektorok sem. Ebben az esetben királis csőről beszélünk. (2.c ábra) [6]



2. ábra: szén nanocsövek alakjai, Jelmagyarázat:

a – Karosszékcső, b – cikk-cakk cső, c – királis cső [6]

A többfalú szén nanocsövek esetében koaxiális szerkezetről beszélünk. Egy koaxiális szerkezet jön létre, ha egy másik nagyobb átmérőjű nanocsövet helyezünk az egyfalú szén nanocső köré adott távolságra (3. ábra). A többfalú nanocsövek ritkább típusai azok, amelyek nem koaxiális csövekből állnak, hanem maguk körül többszörös tekercseléssel kialakított tekercsekből állnak. Az ilyen típusú csövek diszkrét szén nanocsövek. A több egymásba ágyazott szén nanocsőréteg a grafikus réteg helyétől és a csőréteg zárásának módjától függően különféle módon hozható kapcsolatba egymással. [7,8]



3. ábra: többfalú szén nanocsövek sematikus ábrája [5]

1.2.3. Szén nanocső tulajdonságai

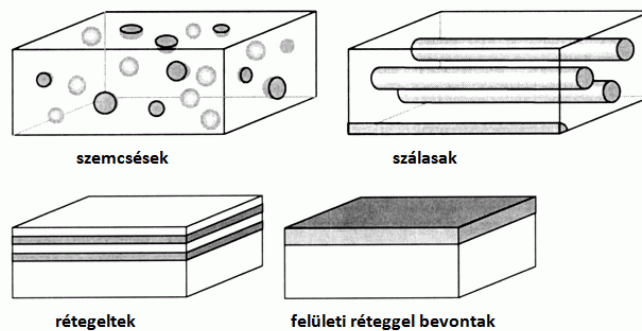
A szén nanocsövek számos kiemelkedő tulajdonságokkal rendelkeznek. Szakítószilárdságuk igen magas megközelítőleg az acélhoz képest 75-ször nagyobb. A szénszálaknál viszont csak 15-ször erősebbek. A szén nanocsövek sűrűsége töredéke az acélnek. Az anyag szívósságát általában az egységnyi tömegre eső energiamennyiség jellemzi, amely a szén nanocsövek esetében megközelítőleg 570 kJ/kg. Ez a rendkívül előnyös tulajdonság lehetőségeket nyit meg könnyű, de nagyon erős anyagok alkalmazásához. A szén nanocsövek kiemelkedő tulajdonságaik miatt számos potenciális alkalmazási lehetőséget kínálnak. A nanoméretű tranzisztorokon keresztül, a síkmezős emissziós kijelzőkön át, egészen az energiaelemek gyártásában is nagy szerepe lehet. A nanomechanikában és biológiai alkalmazásokban is kiemelt szerepe lehet a szén nanocsöveknek, elsősorban a mesterséges izmok gyártásában és a neurális hálózati jelek szabályozásában. [12]

2. Kompozitok

2.1. Kompozitokról általánosan

Kompozitok létrehozásának elsődleges célja az volt, hogy növeljék az anyagok mechanikai tulajdonságait. Kompozitok lényegében összetett anyagok, amely kettő vagy több eltérő szerkezetű anyag kombinációiból jönnek létre. Kompozit lehet makro-, mikro- vagy nanotartományban is. Általánosan fém-kerámia, polimer-kerámia, polimer-fém kompozitok szoktak előfordulni.

A kompozitokat megkülönböztetjük a komponensek morfológiája szerint (4. ábra), mint például: szemcsés kompozitok, szálak kompozitok, lemezes/réteges kompozitok és felületi réteggel bevont kompozitok. [10]



4. ábra: kompozitok fajtái [10]

Illetve a mátrix anyaga szerint, lehet:

- Polimer mátrixú,
- Fém mátrixú,
- Kerámia mátrixú

kompozit is. A munkám során polimer mátrixú nanokompozitokkal foglalkozom, mivel napjainkban ez a legjobban kutatott nanokompozit típus. Fontos megemlíteni, hogy a mátrix anyaga nagyban befolyásolhatja a kompozit szilárdságát, a hővel szembeni ellenállóképességét, azaz maximális olvadási- vagy lágyulási hőmérsékletét.

2.2. Nanokompozitokról általánosan

Az első poliamid alapú nanokompozitot a Japánban Ube Industries-zel karöltve a Toyota kutató/fejlesztő intézetében alkották meg. A mai napig meghatározó szabadalmakat adnak ki a vállalatok, amelyeket előszeretettel alkalmaznak az autó- és jármű iparban. [4]

A nanokompozitokban az erősítőanyag egyik irányának legalább nanotartományban (10^{-9}m) kell lennie. Napjainkban a nanorészecskének több típusa létezik: a fém-oxidoktól a

rétegszilikátokon át, egészen a szén nanocsövekig. Az erősítő (vagy más funkciót betöltő) anyagból általában csak 1–2%-nyit alkalmazunk, mivel méretüknél fogva a nanoanyagok fajlagos felülete nagyon nagy, így a határfelület mérete is nagy lesz. Jelenleg a nanokompozitok, mint technológiai újítás a legjobban kutatott ágazat a műanyagiparban, illetve felhasználásuk is gyakran kutatott téma, mivel rengeteg helyen alkalmazható kis tömege, de kedvező mechanikai tulajdonsága miatt. Egyelőre egy kimondottan magas árú technológiáról beszélünk, csak speciális drága alkatrészeknél alkalmazzák, de ára folyamatosan csökken a termelés mértékének növekedésével, ennek következtében a gyártott termékek is egyre nagyobb választékban lesznek elérhetőek. [11]

2.2.1. Polimer mátrixú nanokompozitok

A mátrix anyaga hőre lágyuló vagy hőre keményedő polimer, manapság főleg az előbbit részesítik előnyben újra felhasználhatósága és könnyebb feldolgozhatósága miatt. A diszperz fázis réteges szilikát vagy szén nanocső. Utóbbit előnyösebb felhasználhatósága a kiemelkedően jó mechanikai tulajdonságai miatt (mivel kiemelkedően magas a Young modulusa) előszeretettel használják az iparban, például: repülőgép- és járműiparban, de a gyors fejlődésnek köszönhetően már kiskereskedelemben is találkozhatunk polimer mátrixú nanokompozitokkal. [12]

A szén nanocső kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik. A gyakorlati hasznosításuk nem könnyű. Különleges alakjuk az alkalmazások szempontjából kedvező, azonban a van der Waals erők hatására a részecskék gyorsan képesek agglomerálódni és végül gömbszerű gubancot alkotni, emiatt kiesnek a nanotartományból és ilyenkor már nem tekinthetők nanokompozitnak. Agglomeráció bekövetkezésekor a nanokompozit szakítószilárdsága nagymértékben lecsökken, főként a határfelület rendezetlensége és eltorzulása miatt.

A szén nanocsöveket igen nehéz homogenizálni, a nanokompozitok előállításai maximális hőmérséklete 250°C, bár ez nagyban függhet a választott polimer típusától is. A polimerömladék megszilárdulásakor jelentős térfogatcsökkenés következik be, ezért belső feszültségek keletkeznek és ez ronthatja a szén nanocsövek szerkezetét valamint térbeli elhelyezkedését. Gyakran alapvető követelmény az elektrosztatikus feltöltődés elkerülése is, ezért a polimer mátrixú kompozitok gyakorlati felhasználásakor fontos szerepe lehet a nanokompozit elektromos vezetőképességének is. Az elektromosan szigetelő polimer mátrix vezetőképességét elektromosan vezető diszperz részecskék beépítésével lehet növelni. [12]

2.2.2. Polimer mátrixú nanokompozitok tulajdonságai

Az elmúlt évtizedben polimer alapú nanokompozitok iránt gyorsan növekvő érdeklődés jelent meg mind az alap- mind az alkalmazott kutatások szempontjából. Ennek oka a kedvező és gyakran egyedi kombinációból eredő tulajdonságok. A kémiai vizsgálatok során legfontosabb az anyag vegyi összetételének megállapítása. A fizikai vizsgálatok esetén az anyag fizikai tulajdonságainak meghatározása. (elektromosvezetőképesség, villamosellenállás, mágneses tulajdonságok, hőtágulás, fajhő, mechanikai tulajdonságok). Hátránya a magas ára, emiatt a széleskörben való alkalmazására még várni kell, bár manapság a nagyobb autógyártók pl.: Daimler AG és a Volkswagen Group több prémium kategóriás autójában, főleg a motortérben próbálja alkalmazni a nanokompozitokat, elsősorban hőállósági tulajdonságaik miatt. [12]

Szén nanocső már kis mennyiségben is a hővezetőképességet nagymértékben javítja. A nanokompozitok rugalmassági együtthatója majdnem kétszerese a mátrixul szolgáló polimerének, ezáltal a szén nanocsövek szívósak, szakítószilárdságuk kiemelkedően magas. Ezt a tulajdonságot akár 150-200°C körüli értékig is képesek konstans tartani, igaz itt már a mátrixpolimer anyagának is nagy szerepe van, hogy a szakítószilárdság a hőmérséklet növekedésével mily módon csökken.

Szakítószilárdság mellett fontos megemlíteni csökkent gázáteresztő képességet, csökkent oldószerfelvételt, megnövekedett hőstabilitást és égésgátlást a szokásosan skálázott általános kompozitokkal összehasonlítva. Ez közvetlenül kapcsolódik a töltőanyagrészecskék kicsi méretéhez és nanométeres skálájukhoz való szétszóródásához. Ezen felül a nanorészecskék és a polimer mátrix közötti határfelület kritikus jelentőségű a kialakult nanokompozit szempontjából. [9]

Erősítő anyag legtöbbször szén nanocső, de gyakran használnak ásványi kristályokat is nanoerősítőnek, mint például: montmorillonit, amelyet kiemelten politejsav (PLA) mátrixba szoktak ágyazni. A nanokompozitok már nagyon alacsony nanoerősítésnél is jelentős mechanikai javulást tudnak elérni már 3-5% körüli mennyiség bekeverésekor már felmutatják azokat a jó tulajdonságokat, amelyeket szokásos töltőanyagokkal csak 30–50% bekeverésével lehet megközelíteni. Ezek a jó tulajdonságok azonban csak akkor alakulnak ki, ha a feldolgozás körülményei optimálisak és a feldolgozógépből (általában keverő berendezésben) lejátszódnak azok a folyamatok, amelyek a nanokompozit speciális szerkezetének kialakulásához szükségesek. [12]

2.2.3. Polimer mátrixú nanokompozitok felhasználása

Napjainkban egyre gyakrabban alkalmazzák a nanokompozitokat, gépjármű- és repülőiparban. Mint már korábban említett relatív kis tömeg mellett, a kitűnő mechanikai tulajdonságok és a jó hővel szembeni ellenállóképesség miatt.

Bizonyos szerszámok, nagy teljesítményű esztergakések vagy marók esetén bevonatként alkalmazzák, jó hővezető képessége és nagy kopásállósága miatt. Ára miatt speciális, elsősorban nagy vágósebességű megmunkálásnál alkalmazzák, ahol elengedhetetlen a megfelelő hővezetés és magas kopásállóság.

Gépjárműiparban, főleg az elektromos hajtású gépjárműveknél alkalmazzák a nanokompozitokat. Kis tömeg miatt, lökhárító, motorháztető, illetve ütköző felületeknél használják, főleg a felső és prémium kategóriájú gépjárműveknél. Belsőégésű motorral rendelkező gépjárműveknél, a karosszéria elemeken kívül, magas hőingadozású területeken alkalmazzák még pl.: motortér, elsősorban a jó hőállósága miatt. De egyre gyakoribb alkalmazási területe, hogy az üzemanyagtartályok belső burkolataként használják, elsősorban a kisebb gázáteresztő tulajdonsága miatt.

A polimer alapú nanokompozitokat a gépjárműipar mellett már elkezdtek használni a csomagolóanyagokban, közlekedésiiparban, az űrkutatásban és az energiatechnikában, de a sportcikkben is. Egy német kutatás alapján („NanoAdd“⁴⁹) nanokompozitok felhasználása a fogyasztási cikkek ágazatban igen alacsony, legtöbbször inkább marketing célból néhány sportcikk vagy sporteszköz népszerűsítésére használják fel, hogy nanokompozit alapú anyagot tartalmaznak. A felhasznált nanoadalékanyagok grafén és a szén nanocsövek, azaz a szénelapú adalékok, amelyeket ebben az összefüggésben könnyű és tartósabb termékekhez használnak, mint például: kerékpár gumiabroncsok és keretek, balesetvédelmi sisakok vagy sportcipők és tollaslabdaütők. [13]

Az osztrák autó- és elektronikaipari kutatóintézet kutatásai azt mutatták, hogy a nanoadalékanyagok jelenleg még alárendelt szerepet játszanak ezekben az iparágakban. Az okok: elsősorban a diszpergáltsággal, a nagyobb termeléssel, a túl magas árszinttel és az emberekre és a környezetre gyakorolt bizonytalan hatásokkal kapcsolatos problémák. Továbbra is jelentős hiányosságok vannak az alkalmazáshoz szükséges ismeretekben és további kutatásra van szükség a kibocsátások és a környezeti viselkedés tekintetében. [7,8]

3. A polimerek kristályosodási folyamata

3.1. A kristályosodás feltételei

A polimereket kémiai szerkezetük szerint két fő csoportra lehet osztani: amorf és részben kristályos polimer. Az amorf polimerek minden esetben egyfázisú (rendezetlen) rendszert alkotnak, míg a részben kristályos (másnéven szemikristályos) polimerek kétfázisú rendszert alkotnak. A kétfázisú rendszer rendezetlen amorf fázisból és távolról háromdimenziós rendezett kristály fázisból épül fel. Fontos megjegyezni, hogy 100%-os kristályos fázist a polimerek nem tudnak elérni, mindenestben kétfázisú rendszert alkotnak. Az amorf fázis és a kristályos fázis arányát legegyszerűbben a kristályossági fok jellemzi. A részben kristályos polimerek kristályossága általában 30% és 60% között van.

A kristályos polimerekben fellelhető egyedi lánc jellemzői és a makromolekulák tulajdonságai határozzák meg a kristályosodási hajlamot, illetve befolyásolják a kristályos szerkezet jellegét is. A molekulák elrendeződése, az elemi cella méretei és kristálynak típusa mind kihatással van a kristályosodás folyamatára. A gyakorlati körülmények között kristályos polimerek morfológiáját számos egyéb tényező is befolyásolja. Ilyen például: a láncok hajlékonysága, a kristályosodás kinetikája és a makromolekulák konformációs készlete is. A kristályosodás bekövetkezéséhez termodinamikai, szerkezeti és kinetikai feltételeknek is teljesülnie kell. [14]

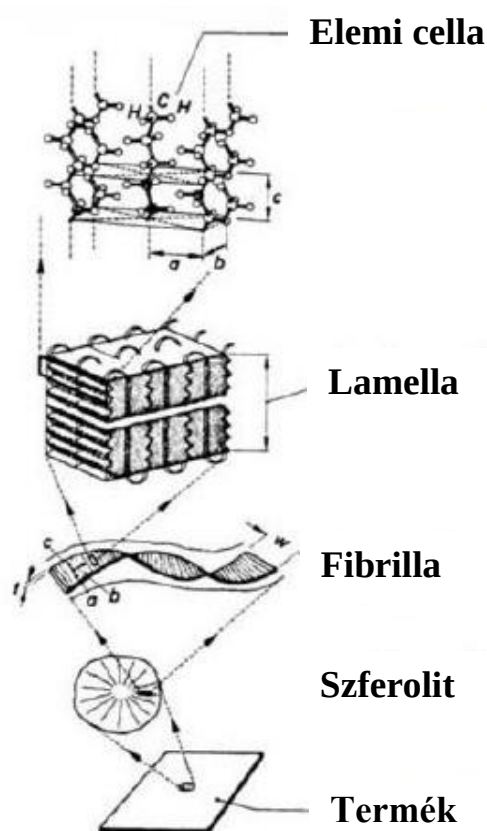
A polimer lánc szabályos szerkezete a kristályosodásnak legalapvetőbb feltétele. A főlánc felépítésének szabályossága nagymértékben kihat a kristályosodás mértékére. Elsősorban a monomeregységek szabályos elrendeződése és a főlánc lineáris szerkezete, amely befolyásolja a kristályossági fokot. A kristályosodás másik feltétele a termodinamikai feltétel megléte, amely szoros kapcsolatban van a kinetikai tényezővel. A polimer láncoknak megfelelő mozgékonyssággal kell rendelkezniük, hogy kristályrácsot tudjanak alkotni. A kristályosodásnak a folyási (T_f) és az üvegesedési hőmérséklet (T_g) között kell lejátszódnia, amikor a szegmensmozgások aktívak. [15]

3.2. A kristályos polimerek tulajdonságai

A részben kristályos polimerek általában ütésállóbbak, keményebbek, mint az amorf polimerek. Általánosan elmondható, hogy a kristályos polimereket nagyobb szakadási nyúlás, jobb vegyszerállóság és kedvezőbb hőállóság jellemzi őket. A kristályossági fok növelésével nő a vetemedési hajlam, de kisebb lesz a duzzadás az oldószerekben.[15]

3.3. A kristályos szerkezetet felépítő egységek

A részben kristályos polimerek szerkezeti rendszere minden esetben hierarchikus felépítésű. Többfajta szerkezeti egységekből épülnek fel. A szerkezeti egységek legkisebb alkotó eleme az elemi cella. A sok elemi cella egyesülése segítségével kialakulnak a krisztallitok, a krisztallitokból lamellák és fibrillák épülnek fel. Végül a legnagyobb szerkezeti egység alakul ki a szferolit, amely a lamellák és fibrillák egyesülésével keletkezik. (5. ábra)



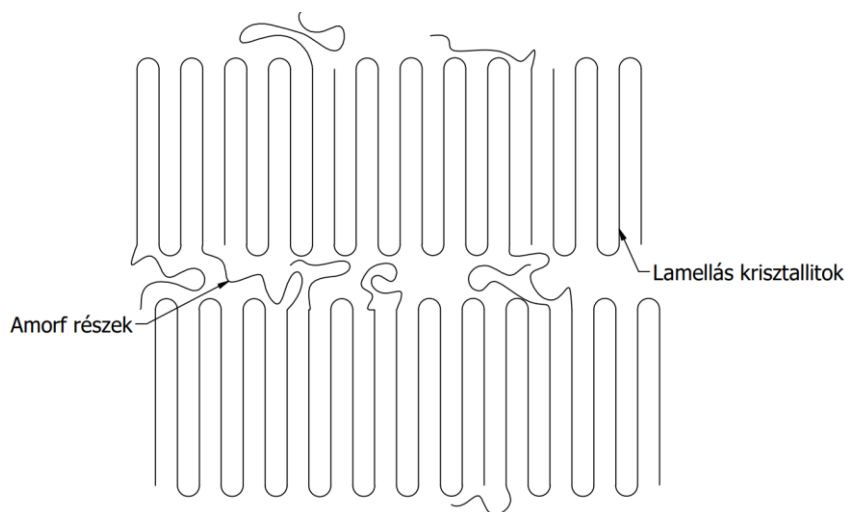
5. ábra: Részben kristályos polimerek szerkezeti elemei [14]

A kristályos polimerek legfontosabb morfológiai képződményei:

- a. lamella
- b. fibrillás krisztallitok
- c. szferolitok

Híg polimer oldatokból kristályosításkor polimer lamellákat lehet előállítani. Ezek a kristályok rombusz alakú kis lapok, amelyeknek nagysága megközelítőleg 100-200 Å, ezek a lamellás krisztallitok (6. ábra). A polimerláncok a kristálylapokra merőleges irányban helyezkednek el, mert a polimerláncok hossza lényegesen nagyobb, mint a kristálylapok vastagsága. Ezért a polimerláncok csak hajtogatott állapotban tudnak kristályosodáskor beépülni a kristályrácsba. A párhuzamos láncok szabályos rácsot képeznek, melyet elemi

cellának neveznek. A hajlatokban viszont rendezetlen amorf részek is találhatóak. Ezt növeli, ha a hajlatban a polimer láncok egy része nem tér vissza a rendezett elrendezéshez és így hurkot képez, amely tovább növeli a rendezetlen amorf területek nagyságát.[16]



6. ábra: Ömledék kristályosított polimer szerkezetének vázlata [16]

A fibrilláris azaz szálas kristályokban a kristály a hossz tengelynek irányában helyezkedik el. Poliamid esetében a fibrillák képződése domináló szerepet tölt be. A polimer ömledékek kristályosításakor a kristályosítási hőmérséklettartomány elérésekor leggyakrabban fellépő morfológiai képződmény a szferolit. Két főbb szferolitot különböztetünk meg:

- a. gyűrűs szferolit
- b. radiális szferolit

A szferolit gömb alakú és szimmetrikus, amely sugárirányban egy központból indul ki. A kristallitok mérete megközelítőleg 10-100 μm és poláros fényben jól megfigyelhetőek megfelelő optikamikroszkóp (poláros) segítségével. [16]

3.4. A kristályos szerkezet kialakulása

3.4.1. A gócképződés

A kristályosodás egy összetett és bonyolult folyamat, amely két fő részre lehet bontani. A gócképződésre, amely a kristályosodást kiváltó gócok kialakulásához vezet, illetve a kristálynövekedés folyamatából áll. A kristályosodás sebességét együttesen határozza meg, a gócképződés- és a kristályosodássebessége. A kristályosodáskor különböző típusú gócpontok indulnak meg. Hatásuk és képződésük szerint több góccsoportot is megkülönböztetünk:

- a. homogén gócok
- b. heterogén gócok
- c. saját gócok

A homogén gócot véletlenszerűen kialakuló rendezett, kristályos halmazokkal lehet legjobban jellemezni, melyek az anyagban fellépő fluktuáció következtében alakulnak ki. A heterogén gócot ömledékekben vagy oldatokban lehet önálló határfázisként kezelni. A saját gócot a polimer megolvasztása vagy feloldása után lehet megtalálni. Melyeket részleges rendezetlenséggel lehet jellemezni legegyszerűbben. A nagy molekulaméret miatt elsősorban a polimerekben van nagy jelentőségük, mivel minden esetben kell a polimer ömledékekben vagy oldatokban kismértékű molekuláris rendezetlenséggel számolni. A saját gócok fizikai és kémiai szerkezete azonos a kristályosanyagével, míg a heterogén gócoknál ez eltérhet. A sorgóc a sajátgócok egyik megjelenési formája, amely az ömledék nyíró és nyújtó igénybevétele esetén alakul ki. [17]

A homogén gócképződésnél a gócok fluktuáció következtében alakulnak ki. A gócok méretét „ r ”-rel jellemezzük. A gócok kialakulását kettő fő tényezővel lehet jellemezni. Ez első tényező az r_s (stabil gócpont), ami egy olyan gócra utal, amely stabil és egy bizonyos méret felett meg tud indulni rajta a kristálynövekedés. Tehát r_s *kisebb, mint r* akkor a góc stabil góccá válik. A második az r_c (kritikus pont), ez akkor jelentkezik, ha a góc mérete (r) *kisebb, mint r_s* akkor a gócok termodinamikailag instabilak, viszont kristályosítási góként funkcionálnak. A szabadentalpia csökkenés következtében, ha a góc mérete (r) *kisebb, mint az r_s de nagyobb, mint r_c* akkor a góc stabilgóccá fog alakulni. Ha a góc mérete *kisebb, mint a kritikuspont (r_c)*, akkor a góc egyszerűen szétesik. Ezek a halmazok az embriók. [17]

3.4.2. Kristálynövekedés

A gócképződés után rendezetlen halmazok mérete növekedni kezd új rétegek lerakódása miatt. A kristályosodási front időbeli változásával határozzuk meg a növekedési folyamat sebességét. Izoterm körülmények esetében, a kristályosodási front állandó sebességgel terjed. Ezt az állandó sebességet különböző morfológiai képződményeknél (pl.: szferolit) optikai módszerekkel könnyen meg lehet határozni. A kristálynövekedés alapvető szerepe a szekunder- vagy terciérgócképződés. Ilyenkor a primer gócképződés (pl.: homogén, saját gócok) után a kialakult kristályokon új gócok keletkeznek (szekunder, majd később terciér) és új kristályok növekednek. A szekunder gócok egyik oldala ilyenkor már rendelkezik egy kristályos oldallal, még a terciérgócok már kettő kristályos oldallal rendelkeznek. [17]

3.4.3. A kristályossági kinetika

A kristályosodás lépései, azaz a gócképződés és kristálynövekedés időfüggő folyamat. A hőmérséklet- és időfüggésüket azonos tényezők határozzák meg. Gyakorlatban a kristályosodás

összsebességét határozzák meg, azaz a bruttó aktiválási energiát. Izoterm esetben az Avrami egyenlet (1) és az Arrhenius egyenlet (3) segítségével határozzák meg a kutatók. [17]

3.4.4. Az Avrami egyenlet

A gócképződés és a kristálynövekedés is idő- és hőmérsékletfüggő folyamat, amit az Avrami egyenlettel (1) lehet jellemezni izoterm körülmények között:

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

ahol: az x a kristályosodott tömeghányad, a t időpillanatban, K a kristályosodás sebességállandója, n az Avrami kitevő értéke, amely függ a gócképződés és növekedés folyamat jellegétől. [18]

Az Avrami kitevő értékének alakulását a gócképződés jellegétől függ (termikus vagy atermikus), illetve a gócnövekedés térirányának száma (egy-, kettő- vagy háromdimenziós) (2. táblázat). Tehát, a kapott Avrami értékek adják meg 1 és 4 között, hogy milyen a gócnövekedés dimenziója. Atermikus gócképződés esetén az Avrami értéke megegyezik a gócnövekedés dimenziójával, míg termikus esetben ez az érték minden esetben 1-gyel nagyobb. [17]

2. táblázat: Az Avrami egyenlet n állandójának értéke a kristályosodás különböző eseteiben.

[17]

Dimenzió	Geometria	n értéke	
		Atermikus	Termikus
Egy	Fibrilla	1	2
kettő	Lamella	2	3
Három	Szferolit	3	4

3.4.5. Az Aktiválási energia

Az aktiválási energia a kristályos szerkezet kialakulásához szükséges energiamennyiség. Az Arrhenius egyenlet (3) segítségével meghatározható az aktiválási energia, ha ismert a kristályosodás sebesség állandója.

$$k = A * e^{\frac{-E_a}{R*T}} \quad (3)$$

ahol: k a kristályosodás sebességállandója, az A Arrhenius kitevő, E_a az aktiválási energia nagysága, R az gázállandó, melynek értéke 8,3145 J/(K*mol) és T a hőmérséklet Kelvinben kifejezve. [19]

3.4.6. Az egyensúlyi kristályolvadási hőmérséklet

Az egyensúlyi kristályolvadási hőmérsékletnél a kristályosodási és kristályolvadási hőmérséklet lineáris összefüggésben van egymással. Polimerek esetében az egyensúlyi

kristályolvadási hőmérséklet nem azonos. Ez az érték a Hoffman-Weeks (4) egyenlettel határozható meg:

$$T_m = T_{m0} * \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \frac{T_c}{\gamma} \quad (4)$$

ahol: a T_m a kristályolvadási hőmérséklet, T_{m0} az egyensúlyi kristályolvadási hőmérséklet, γ a lamella vastagodási tényező és a T_c a kristályosodási hőmérséklet. [20]

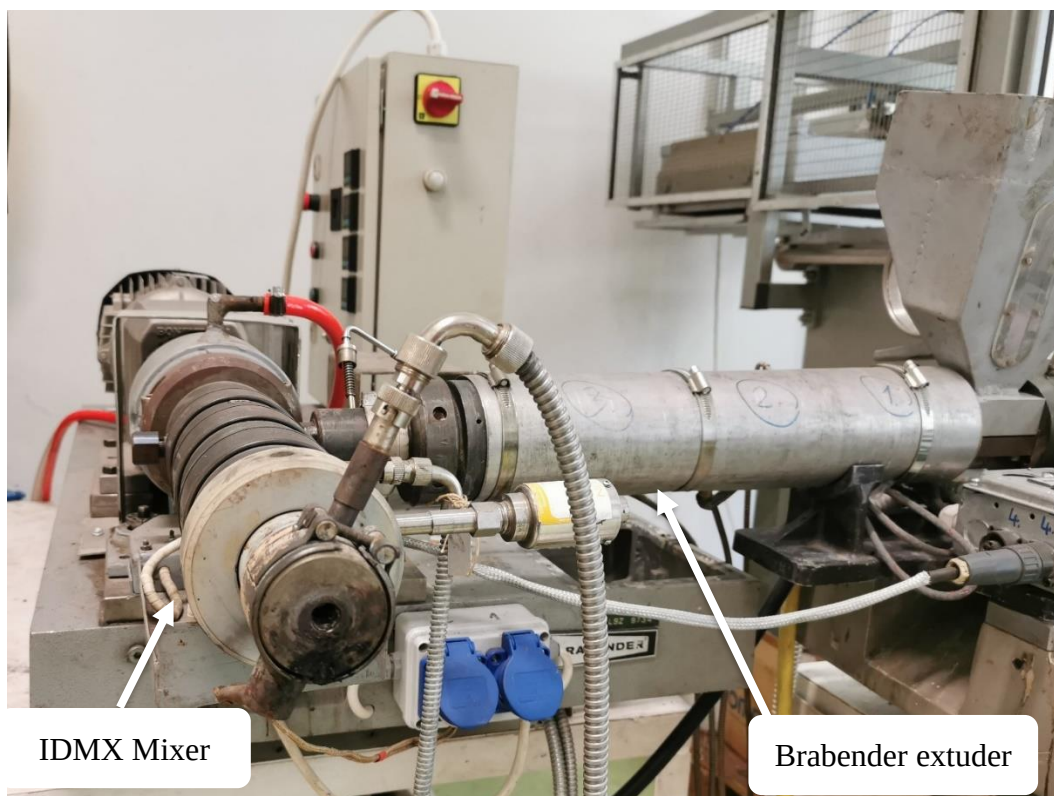
4. Keverés elméleti alapja

Manapság a polimerek és az erősítő anyagok összekapcsolására több bevált módszert alkalmaznak. Gyakran keverik el még az alapanyagokat por vagy szemcsés állagban. Viszont sokkal hatékonyabb keverési módszer az ömledékben való keverés, vagyis magasabb hőmérsékleten való elkeverés. Az ömledék keverésnek két fő alapvető mechanizmusa van: a diszperzív (méretcsökkentő) és a disztributív (eloszlató, méretet nem csökkentő) keverés. A Neumann János Egyetem Innovatív Járművek és Anyagok tanszéken található egy különleges keverőberendezés az IDMX keverőgép, amely a szén nanocsövek és a kötőpolimeranyag keverésére szolgál. Korunk egyik legfejlettebb keverőberendezése.

A polimerek ömledék állapotú keverésnél a termék makroszkopikus homogenitását csak megfelelő berendezéssel és megfelelő intenzitású keveréssel lehet megvalósítani. A keverés hatékonysága nagymértékben függ az alkalmazott feszültség mértékétől és a deformációs mezők nagyságától. Az előbbinél a részecskékre ható kohéziós energia legyőzése a cél, míg az utóbbinál a komponensek eloszlása a cél. Legjobb választás ehhez egy dinamikus keverő, amely álló és forgó keverő elemeket is tartalmaz. Ezekkel a speciálisan kialakított elemekkel a polimer ömledékre ható feszültségek nagyobbak, mint egy hagyományos egybekezdésű extrudercsiga esetében. Illetve deformációs mezők nagysága is növelhető. [21]

4.1. IDMX keverőberendezés

A Neumann János Egyetemen, egy új és innovatív keverőberendezés található az IDMX keverőgép. Ez a gép egy új típusú keverő, mely nagyon hatékony mivel a keverő elemek nagy nyíróerőt képeznek, hogy az összetevők megfelelően diszpergálva keveredjenek el. A keverő speciális geometriával rendelkezik álló és mozgó részekkel. Az etető extruder az egy Brabender Plastograph, ebben ömlik meg a polimer, míg az IDMX keverőberendezésben (7. ábra) megtörténik a disztributív keverés.



7. ábra: IDMX keverőberendezés és Brabender extruder

4.2. Alapanyag keverés

A mérés során felhasznált alapanyag poliamid 6 (Kiamid 6 S3C PK 5 - 8 NT) és többfalú szén nanocsövet tartalmazó mesterkeverék (Nanocyl PA1503) volt. IDMX keverőberendezéssel végeztük a keverést, amit egy Brabender Plastograph extruder etetett. Az etető extruder hőmérséklete 200, 220, 240, 250°C volt a garat és a szerszám között, és a keverő hőmérséklete 245°C volt minden részében. Az extruder csiga forgássebessége 50 1/perc, a keverőberendezés csigájának forgássebessége 20 1/perc volt. A nanokompozitok szén nanocső tartalma 0,2%, 0,4% és 0,6% volt. A mátrixanyag színe zöld, még az erősítőanyag színe pedig fekete volt (8. ábra).



**8. ábra: Poliamid 6 alapú szén nanocső nanokompozitok
0; 0,2; 0,4; 0,6 % szén nanocső tartalom**

5. Polimerek vizsgálata termodinamikai módszerrel

5.1. Nanokompozitok vizsgálatának termodinamikai módszerei

A termikus elemzési módszercsoport olyan módszereket tartalmaz, amelyekben a minta jellemzői az idő és a hőmérséklet függvényében változnak.

A leggyakrabban használt eljárások:

- Kibocsátott gáz elemzése pl.: EGA (hőmérséklet függvényében illékony összetevők távozása)
- Termogravimetriás elemzés pl.: TG; TA; DTG (tömegváltozások a hőmérséklet függvényében)
- Differenciális termoanalízis pl.: DTA; DSC (Hőáram vizsgálta a hőmérséklet függvényében)

Ezért a termodinamikai módszerek alapvetően lehetővé teszik a hűtéssel vagy fűtéssel szorosan összefüggő kémiai folyamatok, változások vizsgálatát. Termodinamikai vizsgálatokkal nagy pontossággal lehet meghatározni a polimerek üvegesedési hőmérsékletét és folyási hőmérsékletét. A részben kristályos polimerek esetében a kristályosodás és a kristályolvadás mechanizmusa is jól meghatározható. [22]

Általam előnyben részesített és eszköz szinten is elérhető számomra a DSC mérőberendezés, így a méréseimet is ezzel a termodinamikai technológiával fogom végezni.

5.2. Differenciál pásztázó kalorimetria (DSC - Differential Scanning Calorimeter)

A DSC mérések segítségével meghatározhatók a fizikai átalakulásokhoz, kémiai reakciókhoz kapcsolódó entalpiaváltozások és az ezekben a folyamatokban előforduló nevezetes hőmérsékletek. Ez a módszer az anyagok azonosítására és tulajdonságaik meghatározására szolgál. Egyes modern eszközök mikrowatt érzékenysége már alkalmas a határfelületeken lejátszódó reakciók figyelésére is.

A modern kaloriméterekben ezt általában két módon érik el. Az egyik megoldás az, hogy a mintákat jó hővezetővel összekötjük. A két minta közötti természetes hőáram biztosítja a hőmérsékletkülönbség csökkentését. Ez a hőmennyiség változást mérjük az idő változásával. Ilyen berendezés például a Neumann János Egyetem GAMF kar, Innovatív Járművek és Anyagok tanszéken található. (9. ábra)



9. ábra: Neumann János Egyetem Innovatív Járművek és Anyagok tanszéken található TA DSC Q200 típusú mérőberendezés

A másik módszer, hogy elektronikus negatív visszacsatolással biztosítjuk a hőmérséklet különbség csökkentését a két mintánál, miközben kívülről különbözőképpen fűtjük a két mintát. [23]

Mivel a műanyagipar dinamikusan fejlődő iparág, ezért az anyagok megfelelő azonosításához és rendszerezéséhez akárcsak a fémiparban szabványokra van szükség. Napjainkban Nemzetközi Szabványosító Szervezetet (International Standards Organization, ISO) feladata ezeknek a szabványoknak a kiállítása és hitelesítése. Az ISO Műszaki bizottság 61 (TC61) feladata a kiemelten a műanyagipar szabványosítása ISO keretein belül. Magyarországon a Magyar Szabványügyi Hivatal (MSZH) feladata ezeknek a szabványoknak a fordítása illetve új helyi szabvány ISO szabványba való átültetése, kihirdetése és levédetése. [24]

5.3. Hőáram fluxusos DSC mérés

A DSC mérés folyamatában hőáram fluxus segítségével hűtjük vagy melegítjük a megközelítőleg 4-7 mg tömegű mintát egy 10 mm átmérőjű alumínium-titán ötvözetű mintatartóban. Az anyagmozgatás napjainkban már robotkar segítségével történik, ezáltal az emberi hibatényező kizárásra került.

A berendezésben egy kemence található melyeknek a hőmérséklete programozhatóan változtatható. A kemencében két darab mintatartó van, az egyik a vizsgálandó anyag mintatartója, a másik egy ismert termikus tulajdonságú referencia-mintaanyag, ami általában

levegő. Miközben a kemencét programozott módon fűtjük, illetve hűtjük, közben folyamatosan mérjük a két minta közötti hőmérséklet-különbséget a kemence hőmérsékletének függvényében. A kalorimetriás mérés során nem a hőmérsékletkülönbséget szeretnénk meghatározni, hanem a két mintába beáramló teljesítménykülönbség (hőáram) meghatározása a célunk. Amennyiben a hőmérsékletkülönbség kicsi, akkor jó közelítéssel arányos a teljesítménykülönbséggel. Azért, hogy kvantitatív eredményeket lehessen meghatározni, megfelelő visszacsatolással kell biztosítani, nehogy túlságosan nagy hőmérsékletkülönbség alakuljon ki. [23]

5.4. Hőáram fluxusos DSC mérés elvei ábrája

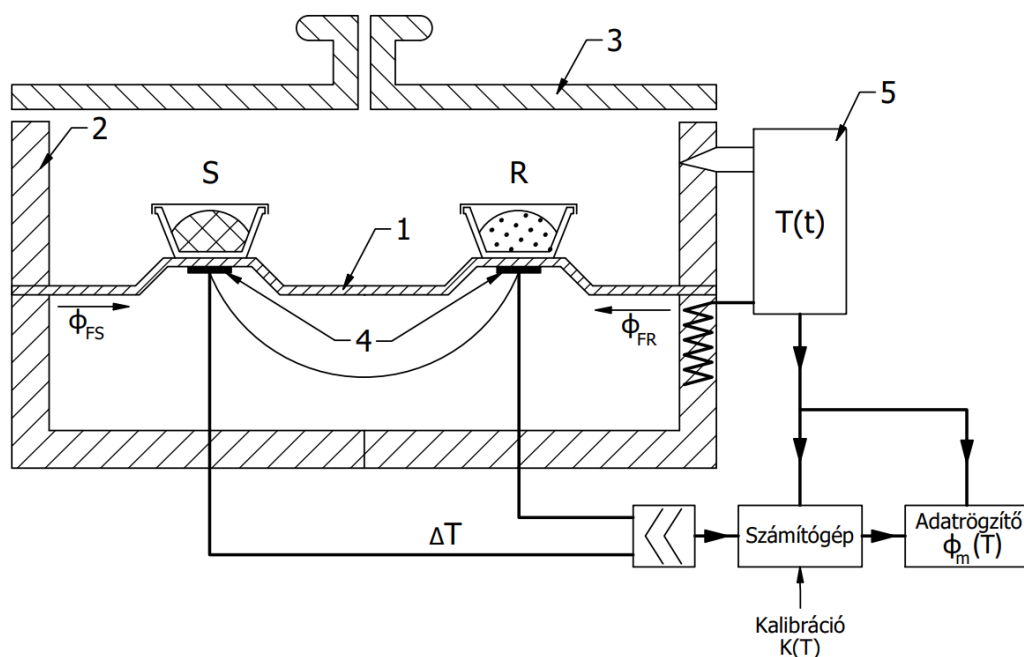
A hőáram fluxusos DSC berendezés részei (10. ábra):

1. Alaplemez
2. Kemence
3. DSC cella fedele
4. Differenciál hőelemek
5. Hőmérsékletszabályzó
- S. Minta (sample)
- R. Referencia minta

ϕ_{FS} Hőáramlás a kemencéből a mintatálcába

ϕ_{FR} Hőáramlás a kemencéből a referenciatartóba

ϕ_m Mért hőáramlás



10. ábra: Hőáram fluxusos DSC berendezés elvi vázlata [25]

5.5. DSC felhasználása, alkalmazási területei

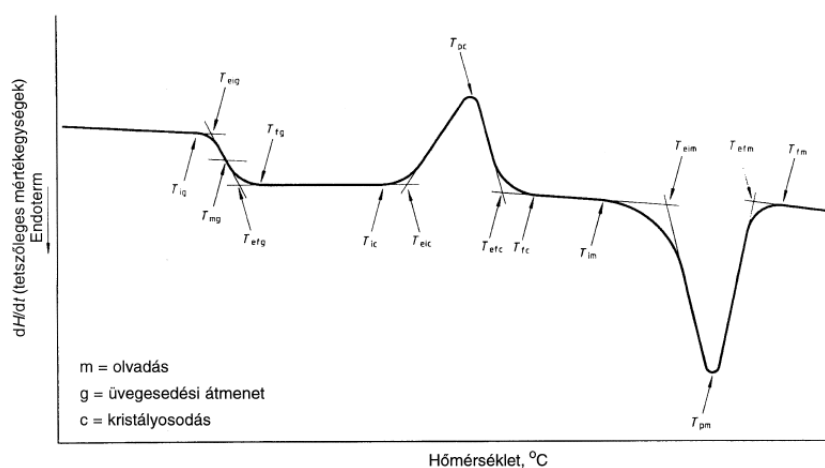
A DSC mérőberendezést elsősorban a műanyagiparban alkalmazzák. A polimerek vizsgálata mellett a fémek és kerámiák vizsgálatakor is előszeretettel alkalmazzák a mérőberendezést. Az ipari felhasználás mellett gyógyszergyárak is használják termékeik tisztaságának ellenőrzésére. A vizsgálat során az anyagokban az energia (hőenergia) szintváltozást mérik a szakemberek, így ebből tudnak következtetni az anyagszerkezeti átalakulásokra. Polimerek esetében DSC mérőberendezés segítségével relatív gyorsan és nagy pontossággal meg lehet határozni, a próbatest üvegesedési hőmérsékletét, kristályosodási és kristályolvadási hőmérsékletét. Figyelemmel lehet kísérni a fázisátalakulásokat és az azokban végbemenő kémiai reakciókat. Napjainkban a DSC vizsgálati módszer az egyik legalkalmasabb az anyagok (elsősorban szilárd anyagok) átalakulási hőjének mérésére. [26]

5.5.1. A mérés során kapható általánosított görbék értelmezése

A DSC görbén a minta és a referencia darab között fellépő hőáram nagysága látható a hőmérséklet és az idő függvényében. A 11. ábrán bemutatom a DSC görbék nevezetes pontjait. A görbén az egyenes vonal azt jelenti, hogy ott nincs változás az anyag szerkezetében. Ez a vonal az alapvonal. Az alapvonaltól való első eltérés az üvegesedési átmenet. Az üvegesedési átmenet értékeit extrapolálással kaphatjuk meg.

A felfelé ívelő csúcs a görbén a kristályosodást mutatja meg. A csúcs alatti terület a kristályosodás entalpiaváltozása. Ahogy az üvegesedési átmenetnél, itt is extrapolálással kaphatjuk meg a kristályosodás nevezetes hőmérsékleteit, azaz extrapolált kezdő- és véghőmérsékletét, illetve a csúcshőmérsékletét.

A harmadik elváltozás a kristályolvadás, amely talán legszembetűnőbb a szélessége és a mélysége miatt. Kristályolvadáskor a kristályosodás során kialakult krisztallitok megolvadnak és amorf fázist alkotnak. [22,27]



11. ábra: jellegzetes DSC görbe nevezetes pontjai [27]

Az üvegesedési átmenetnél T_{ig} a kezdeti hőmérséklet, T_{eig} az extrapolált kezdeti hőmérséklet, T_{mg} a középhőmérséklet, T_{tg} a véghőmérséklet, T_{efg} az extrapolált véghőmérséklet. A kristályosodási átmenetnél a T_{ic} a kezdeti hőmérséklet, T_{eic} az extrapolált kezdeti hőmérséklet, T_{pc} a csúcshőmérséklet, T_{efc} az extrapolált véghőmérséklet, T_{fc} a véghőmérséklet. A kristályolvadási átmenetnél a T_{im} a kezdeti hőmérséklet, T_{eim} az extrapolált kezdeti hőmérséklet, T_{pm} a csúcshőmérséklet, T_{efm} az extrapolált véghőmérséklet, T_{fm} a véghőmérséklet. [27]

6. Kísérleti rész

6.1. Az izoterm kristályosítás DSC programja

A DSC mérés automatizált menete a következő lépésekből állt:

1. ciklus: Mérés indítása, kiegyensúlyozás 30°C-on.
2. ciklus: hevítés 20°C/perc sebességgel 260°C-ig, hőntartás 5 percig.
3. ciklus: ugrás az 1. mérési (kristályosítási) hőmérsékletre, hőntartás 30 percig.
4. ciklus: hűtés 20°C/perc sebességgel 100°C-ig. Hevítés 20°C/perc sebességgel 260°C-ig.
5. ciklus: ugrás a 2. mérési (kristályosítási) hőmérsékletre, hőntartás 40 percig.
6. ciklus: hűtés 20°C/perc sebességgel 100°C-ig, hevítés 20°C/perc sebességgel 260°C-ig.
7. ciklus: ugrás a 3. mérési (kristályosítási) hőmérsékletre, hőntartás 50 percig.
8. ciklus: hűtés 20°C/perc sebességgel 100°C-ig, hevítés 20°C/perc sebességgel 260°C-ig.
9. ciklus: ugrás a 4. mérési (kristályosítási) hőmérsékletre, hőntartás 60 percig.
10. ciklus: hűtés 20°C/perc sebességgel 100°C-ig, hevítés 20°C/perc sebességgel 260°C-ig.
11. ciklus: hűtés 30°C/perc-es sebességgel 30°C-ig, mérés vége.

6.1.1. Az izoterm kristályosodás kinetikája

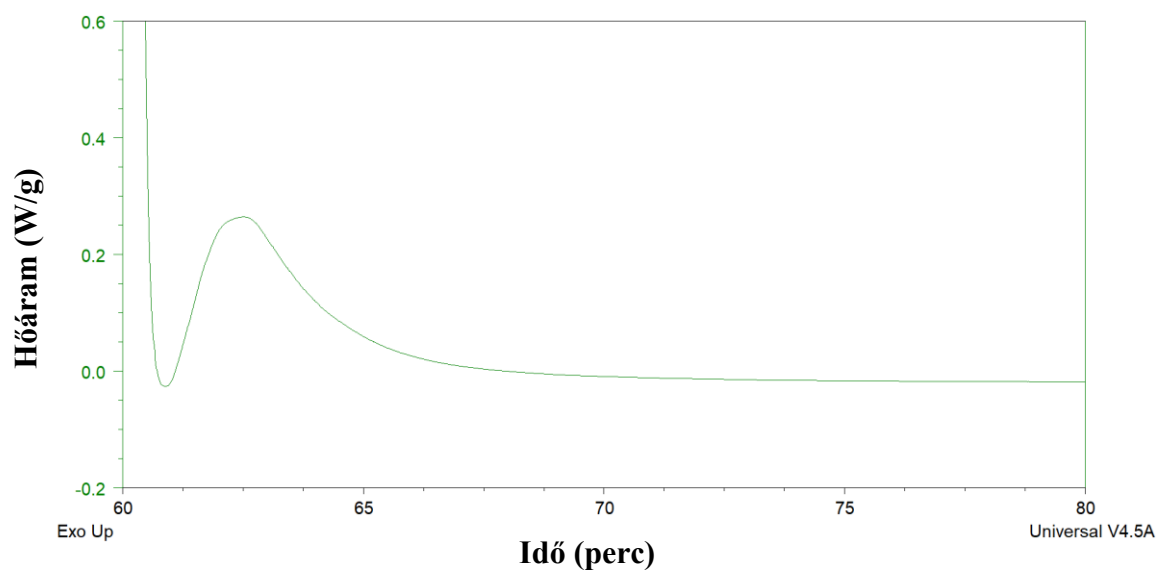
A nanokompozit keverékeket több különböző koncentrációban is vizsgáltam DSC mérőberendezéssel. Minden mintát négy-négy különböző hőmérsékleten vizsgáltam (3. táblázat). A vizsgálat mindig legalább annyi ideig tartott, míg a kristályosodás folyamata teljesen le nem játszódott.

3. táblázat: Mérési hőmérsékletek a különböző nanokompozitok vizsgálatakor

Szén nanocső tartalom (%)	Mérési hőmérséklet (°C)			
	1. mérés	2. mérés	3. mérés	4. mérés
0	202	204	206	208
0,2	203	205	207	209
0,4	204	205	206	207
0,6	204	205	206	207

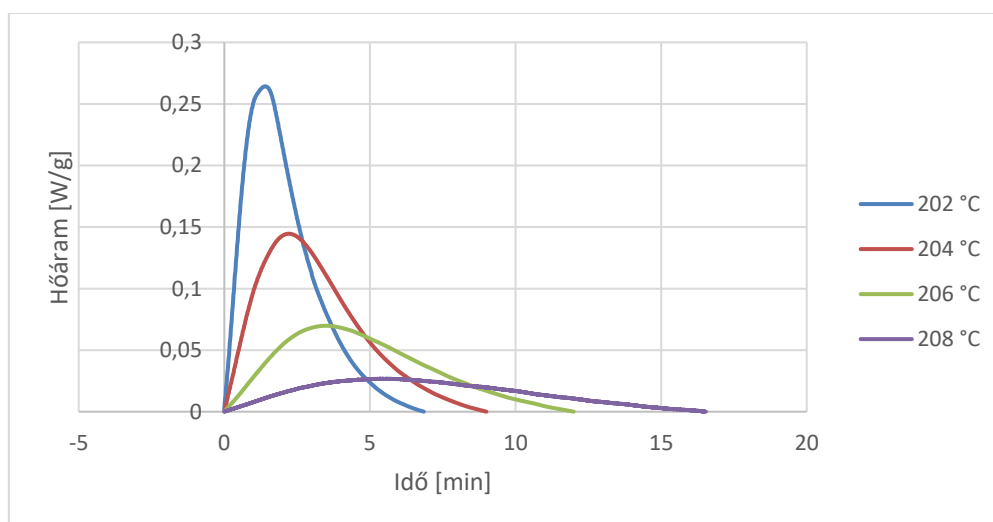
A kristályosítás folyamata akkor játszódik le, ha a DSC görbe idővel visszatér az alapvonalhoz és a hőáram nagysága 0 értéket mutat, azaz az alapvonal kiegyenesedik.

A 12. ábra mutatja a tiszta poliamid izoterm kristályosítási görbáját 204°C fokon.



12. ábra: Tiszta poliamid izoterm kristályosítása 204°C-on

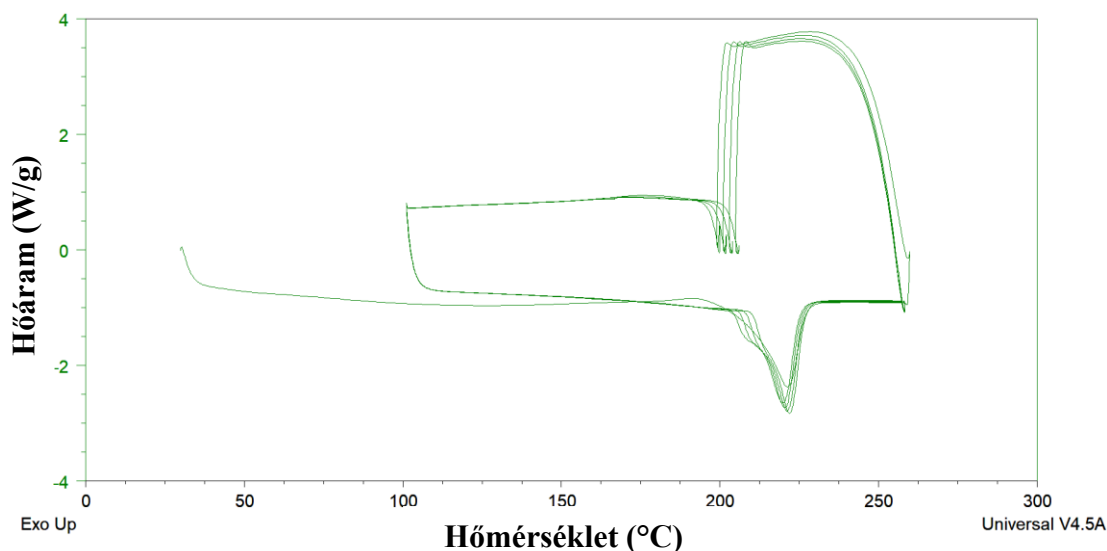
A 13. ábra ismerteti a tiszta poliamid a kristályosodási folyamatát, amely négy különböző hőmérsékleten történt.



13. ábra: Tiszta poliamid izoterm kristályosítása különböző hőmérsékleteken

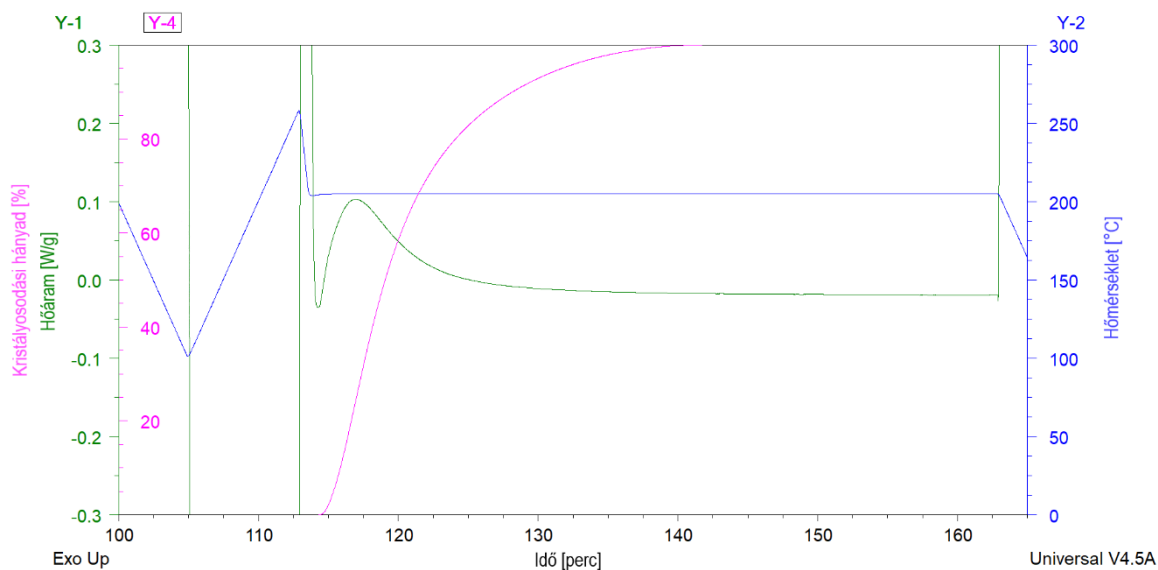
Megfigyelhető, hogy minél magasabb a kristályosítási hőmérséklet, a polimerben annál tovább tart a kristályosodási folyamat végbemenetele. Alacsonyabb hőmérsékleten a görbe szűkebb, de nagyobb hőáram tartományban mozog, mint magasabb hőmérsékleten.

A berendezésből kapott adatokat a TA Universal Analysis programmal értékeltem ki. A számítógép kirajtolta számomra az összes DSC görbét, melyekből a 14. ábra mutatja a TA Universal Analysis programból kinyert 0,2% szén nanocsövet tartalmazó minta nyers görbéit.



14. ábra: 0,2% szén nanocsövet tartalmazó nanokompozit minta nyers DSC görbéi

A diagramon a hőmérséklet függvényében a hőáram látható. A diagramokat átalakítottam úgy, hogy a hőáram nagyságát az idő függvényében ábrázoljam. Számítógéppel elvégeztem a kristályosodást jelző szakaszok integrálását úgy, hogy a programban megadtam az integrálni kívánt szakasz kezdő- és végpontját és a program automatikusan elvégezte a számítást. A kristályosodás kezdőpontja az a hely a görbén, ahol a kristályosodás folyamata elkezdődik, azaz a görbe eltér az alapvonalától. A kristályosodás végpontja az a pont, mikor a kristályosodás folyamata befejeződik, a görbe visszatér az alapvonalhoz. Végül a számítógép kirajzolja az integrált görbéket. (15. ábra) A görbékéből kapott értékeket táblázatba foglalva meghatároztam az $\ln k$ és az Avrami kivető értékeit.



15. ábra: 0,6% szén nanocső tartalmú minta 204°C-on történő kristályosítása során kapott görbék

6.1.2. Avrami kivető meghatározása

TA analysis program segítségével a görbékhez tartozó adatokat kiértékeltem, segítségével meghatároztam $\ln(t-t_0)$ és a $(-\ln(1-x))$ értékeit, melyhez szükségem volt az Avrami kitevőre és az $\ln k$ értékre. Ezeknek a meghatározásához az Avrami egyenlet (1) másik alakját (2) használtam:

$$\ln(-\ln(1-x)) = \ln k + n * \ln(t - t_0) \quad (2)$$

ahol az x a kristályos hányad, k a kristályosodás sebességállandója, n az Avrami kitevő, t a vizsgált időpillanat, t_0 a kristályosodás kezdő időpillanata. [18]

Az Avrami egyenlet alapján kiszámítható a kristályosodás sebességállandója és az Avrami kitevő, amiből gócképződésre és növekedésre következtethetünk. A görbékéből adatsorokat generáltam, melyeket táblázatos formába rendeztem a kristályosodási folyamatot jellemző idő, hőáram, hőmérséklet, relatív kristályos hányad értékeit. Az exportálásnál különös figyelmet fordítottam az összes mért pont meghatározására, mivel a rendelkezésemre álló adathalmaz több ezer sorból állt, ezáltal pontosabban tudtam meghatározni Avrami kitevő és az $\ln k$ értékeit.

A táblázatban szereplő adatokból meghatároztam az $\ln(t-t_0)$ és a $(-\ln(1-x))$ értékeit, melyekből a 4. táblázatban egy részlet látható.

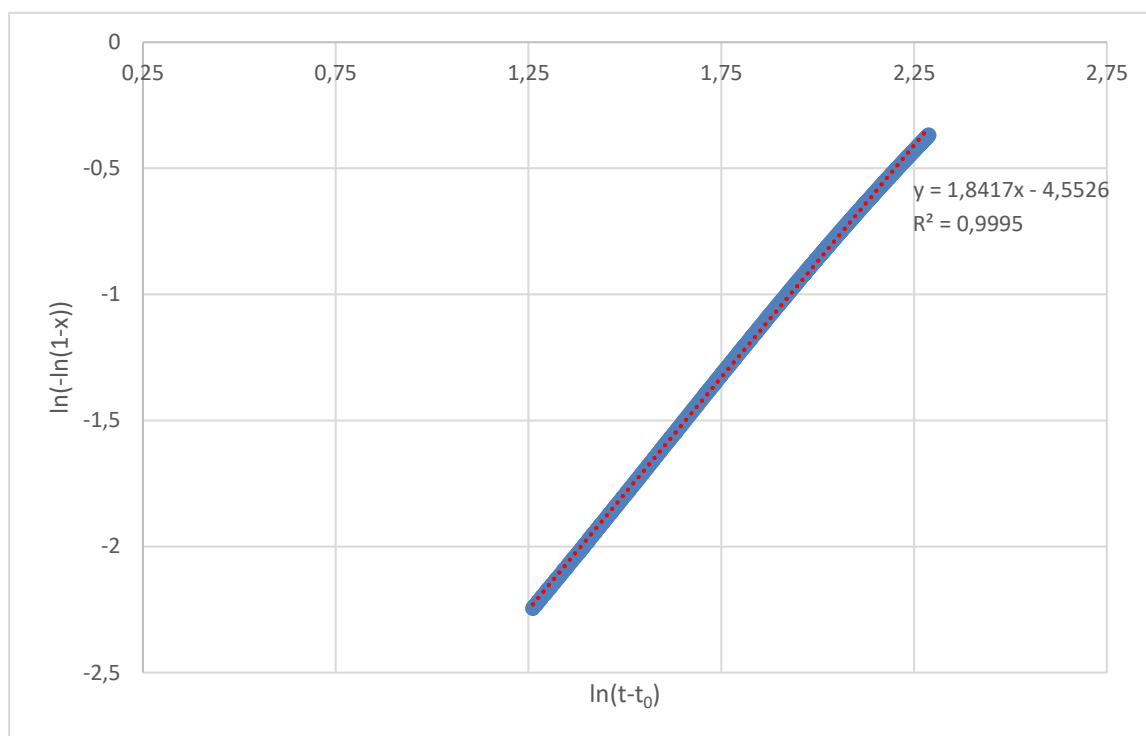
4. táblázat: Részlet a 0,2% szén nanocső tartalmú nanokompozit minta 207°C-on történt kristályosításakor kapott adatokat tartalmazott táblázatból

Idő (perc)	Hőáram (W/g)	Hőmérséklet (°C)	Relatív Kristályosság (%)	$\ln(t-t_0)$	$\ln(-\ln(1-x))$
183,38	0,02778	206,92	23,94	1,763017	-1,2959138
183,39	0,02785	206,92	24,03	1,7647308	-1,2915965
183,4	0,0279	206,92	24,12	1,76644166	-1,2872927
183,42	0,02795	206,92	24,21	1,76985463	-1,2830022
183,43	0,02801	206,92	24,3	1,77155676	-1,278725
183,44	0,02807	206,92	24,39	1,773256	-1,2744609
183,46	0,02813	206,92	24,48	1,77664583	-1,27021
183,47	0,02816	206,92	24,57	1,77833645	-1,2659719
183,48	0,02821	206,92	24,66	1,78002421	-1,2617468
183,5	0,02824	206,92	24,75	1,78339122	-1,2575343
183,51	0,02827	206,92	24,83	1,78507048	-1,2538006
183,52	0,02831	206,92	24,91	1,78674693	-1,2500768
183,53	0,02835	206,92	25,00	1,78842057	-1,2458993

Az $\ln(t-t_0)$ és a $(-\ln(1-x))$ meghatározása után görbéket készítettem, ahol az $(-\ln(1-x))$ függvényében látható az $\ln(t-t_0)$. Az Avrami kitevő és az $\ln k$ értékeinek pontosabb

meghatározásához a nyers adatokból a relatív kristályosság értékeinek függvényében, csak szűkebb tartományt vettem figyelembe. A szokásos módon, megközelítőleg 5% és 75% közötti relatív kristályosság értékekkel dolgoztam az úgynevezett relatív kristályossági bizonytalanság kiküszöbölése miatt. [28] Az így kapott görbékre lineáris trendvonalat illesztettem. A kapott egyenes egyenlete alapján meghatároztam az Avrami kitevő és az $\ln k$ értékeit.

A 16. ábra példaként ábrázolja a 0,2% szén nanocső tartalmú minta 207°C-on történt kristályosításhoz tartozó adatokat és az illesztett egyenest, amiből látszik, hogy az Avrami kitevő értéke 1,8417 és az $\ln k$ értéke -4,5526.



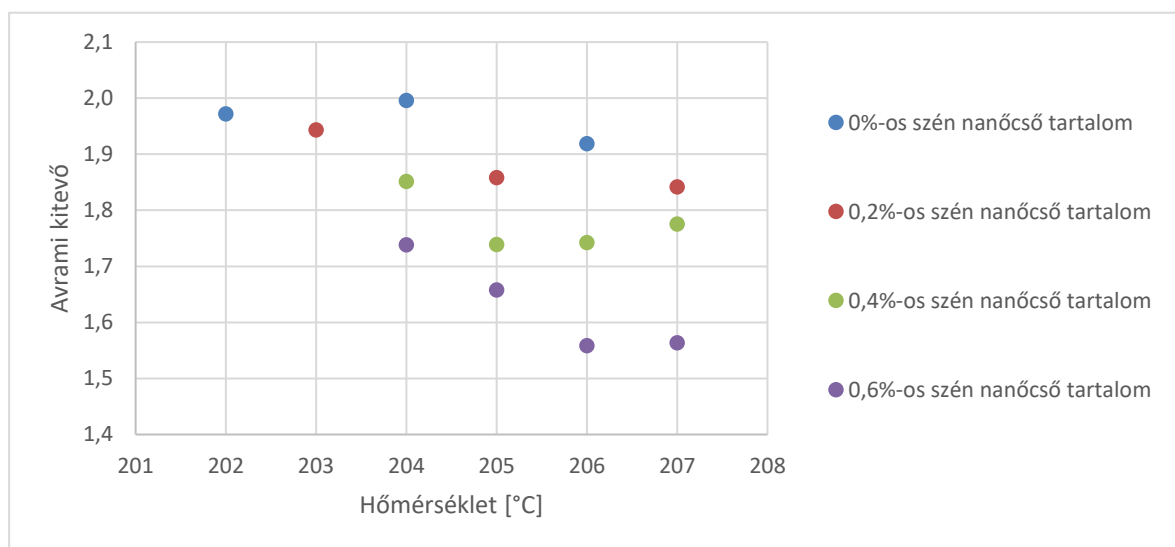
16. ábra: 207°C-on kristályosított 0,2% szén nanocső tartalmú minta Avrami és $\ln k$ értéke

Ugyanilyen módon minden mérésnél meghatároztam az Avrami kitevő és az $\ln k$ értékeit az egyenesek egyenleteiből. Az Avrami kitevő értékeit az 5. táblázatban foglaltam össze a kristályosítási hőmérséklet és a szén nanocső tartalom függvényében.

5. táblázat: Avrami kitevők értékei

Hőmérséklet (°C)	Avrami kitevő			
	Tiszta poliamid	0,2% szén nanocső tartalom	0,4% szén nanocső tartalom	0,6% szén nanocső tartalom
202	1,9720	-	-	-
203	-	1,9438	-	-
204	1,9961	-	1,8514	1,7384
205	-	1,8583	1,7393	1,6582
206	1,9189	-	1,7423	1,5589
207	-	1,8417	1,7758	1,5638
208	1,6898	-	-	-
209	-	2,1086	-	-

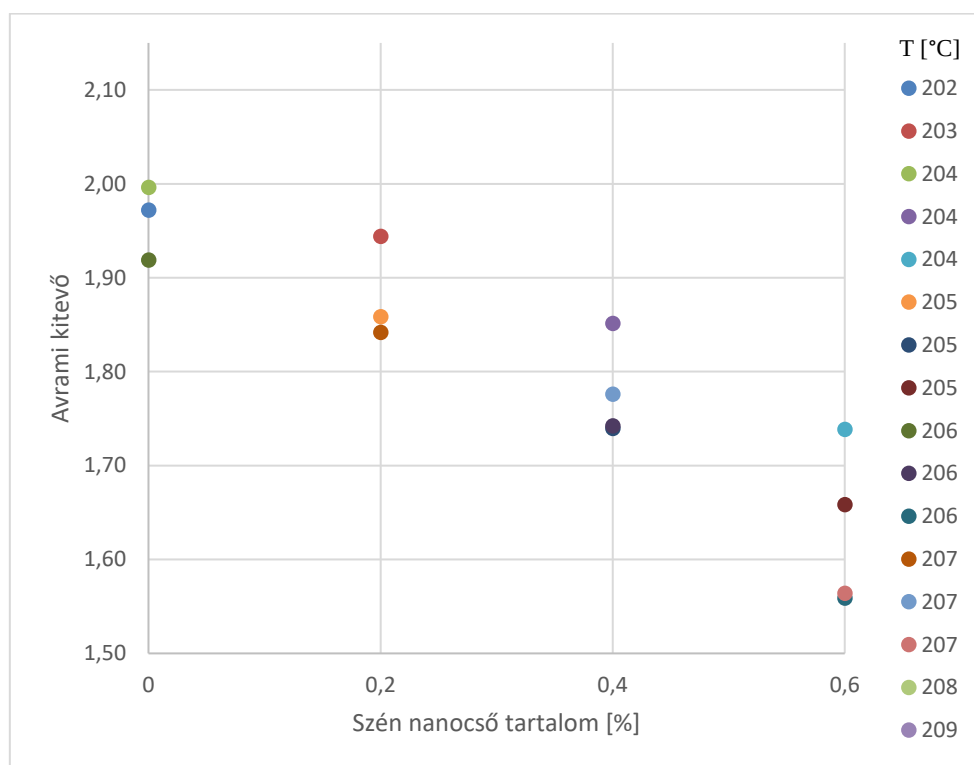
A tiszta poliamid minta 208°C történt kristályosításakor és a 0,2% szén nanocső tartalmú minta 209°C-on történt kristályosításakor az Avrami kitevő kiugróan eltérő értéket mutatott, valószínűsíthető, hogy valamilyen mérési pontatlanság történt, ezért ezeket az értékeket továbbiakban már nem vettem figyelembe. Az Avrami kitevőket ábrázoltam a hőmérséklet függvényében (17. ábra), majd a szén nanocső tartalom függvényében (18. ábra).



17. ábra: Avrami kitevők értékei a kristályosítási hőmérséklet függvényében

Az Avrami kitevő értékei (n értékei) 1,55 és 1,99 között változnak. Ez a tendencia arra utal, hogy a szén nanocső tartalom növekedésével az Avrami kitevő értékei kismértékben csökkennek. Az Avrami kitevő értékeinek csökkenését két okra lehet vissza vezetni. Elsődleges oka a gócképző hatás, azaz az atermikus gócképződés, a másik ok a kristálynövekedés térirányának csökkenésére vezethető vissza. A 2. táblázat alapján így kikövetkeztethető, hogy a vizsgált minták nem szferolitos szerkezetűek, hanem lamellás krisztallitokból épülnek fel. A szén nanocsővek felületein vagy közvetlen környezetükben poliamid láncok helyezkednek el. Ezeknek a láncoknak az orientációjuk nagy, emiatt lamellás krisztallitok kristályosodtak ki.

Ha az Avrami kitevőket a szén nanocső tartalom függvényében ábrázoljuk (18. ábra) és vizsgáljuk, akkor sokkal jobban meg tudjuk figyelni az összefüggéseket.



18. ábra: Az Avrami kitevők értékei a szén nanocső tartalom és kristályosítási hőmérséklet függvényében

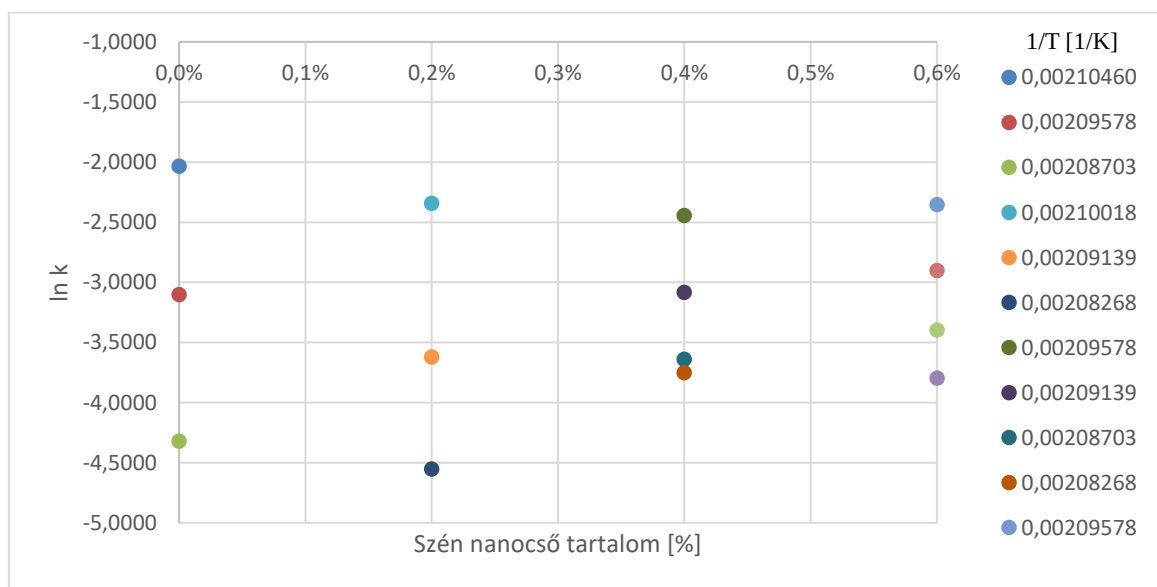
Megállapítható, hogy a szén nanocső tartalom függvényében változnak az Avrami kitevő értékei, amelyek csökkenő tendenciát mutatnak a szén nanocső tartalom növekedésével.

6.1.3. Aktiválási energia meghatározása

A bruttó aktiválási energia meghatározásához az Arrhenius egyenletet (3) alkalmaztam. A 6. táblázatban összefoglaltam az $\ln k$ értékeket a szén nanocső tartalom és kristályosítási hőmérséklet reciprokanak függvényében és az adatokat a 20. ábrán ábrázoltam.

6. táblázat: Különböző szén nanocső tartalmú nanokompozit minták $\ln k$ értékei a kristályosítási hőmérséklet függvényében

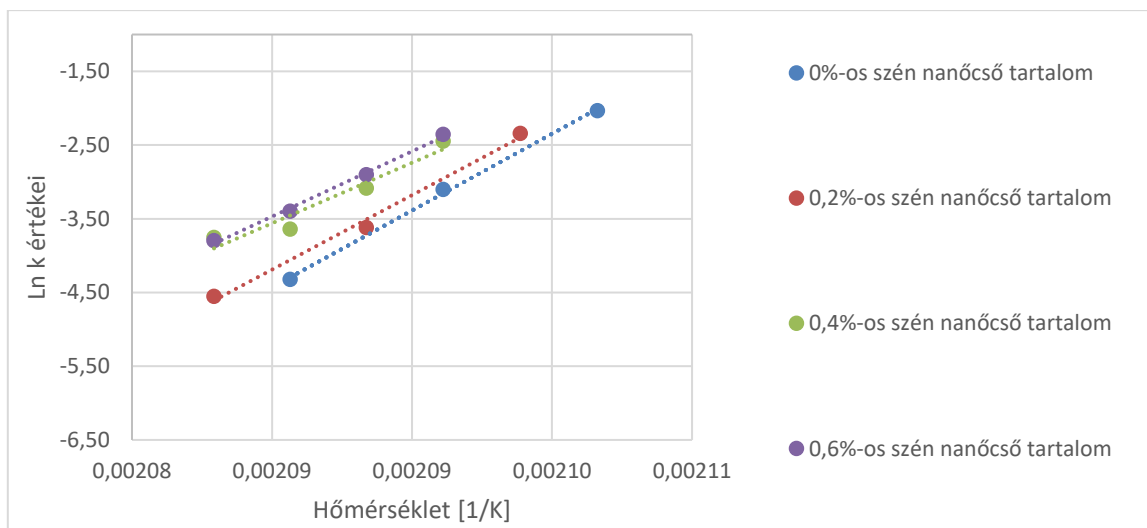
Hőmérséklet (1/K)	$\ln k$			
	Tiszta poliamid	0,2% szén nanocső tartalom	0,4% szén nanocső tartalom	0,6% szén nanocső tartalom
0,00210460	-2,0356	-	-	-
0,00210018	-	-2,3427	-	-
0,00209578	-3,1019	-	-2,4447	-2,3546
0,00209139	-	-3,6209	-3,0848	-2,9032
0,00208703	-4,3224	-	-3,6402	-3,3973
0,00208268	-	-4,5526	-3,7526	-3,7987



19. ábra: Az $\ln k$ értékei a szén nanocső tartalom és az $1/T$ függvényében

Az $\ln k$ értékek kis tartományban változnak, így az aktiválási energia is nagy pontossággal meghatározható. Az $\ln k$ értékek tiszta poliamid és 0,2% szén nanocsövet tartalmazó minta esetében hasonló tartományban változnak, megközelítőleg az értékek -2,0 és -4,5 között mozognak. 0,4% és 0,6% szén nanocső tartalmú nanokompozitok esetében ez a tartomány lecsökken megközelítőleg a feleakkorára, körülbelül -2,4 és -3,6 között változik az $\ln k$ értékek nagysága.

A 20. ábra mutatja a tiszta poliamid és a nanokompozitok $\ln k$ értékeit a kristályosítási hőmérséklet reciprokának függvényében.



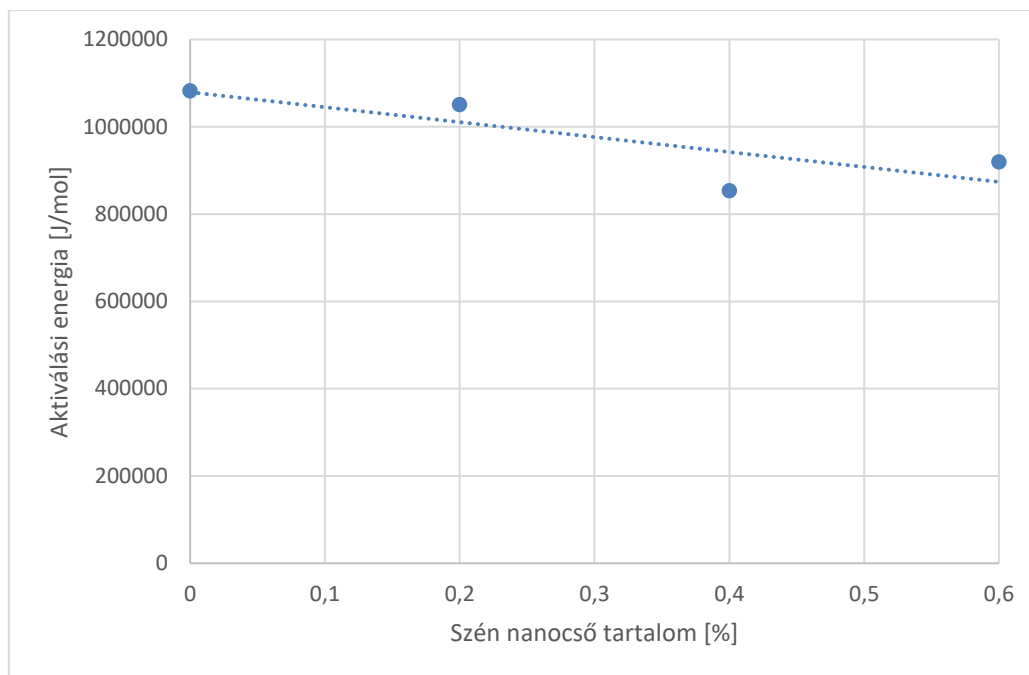
20. ábra: Az $\ln k$ értékek változása a $1/K$ függvényében

Jó megközelítéssel Arrhenius típusú (20. ábra) a kristályosodás sebességállandójának hőmérsékletfüggése. A szén nanocső tartalom függvényében vizsgáltam az értékeket és egyértelmű linearitást tapasztaltam. A pontokra lineáris trendvonalat illesztettem. Az egyenesek egyenletét meghatároztam és az Arrhenius egyenlet (2) segítségével meghatároztam a kristályosodás bruttó aktiválási energiáját. A kapott aktiválási energiákat a 7. táblázatban foglaltam össze.

7. táblázat: Az aktiválás energia értékei a szén nanocső tartalom függvényében

Szén nanocső tartalom (%)	Aktiválási energia (kJ/mol)
0	1082
0,2	1050
0,4	854
0,6	919

A 21. ábra szemlélteti az aktiválási energiák egymáshoz viszonyított értékeit a szén nanocső tartalom változásában.

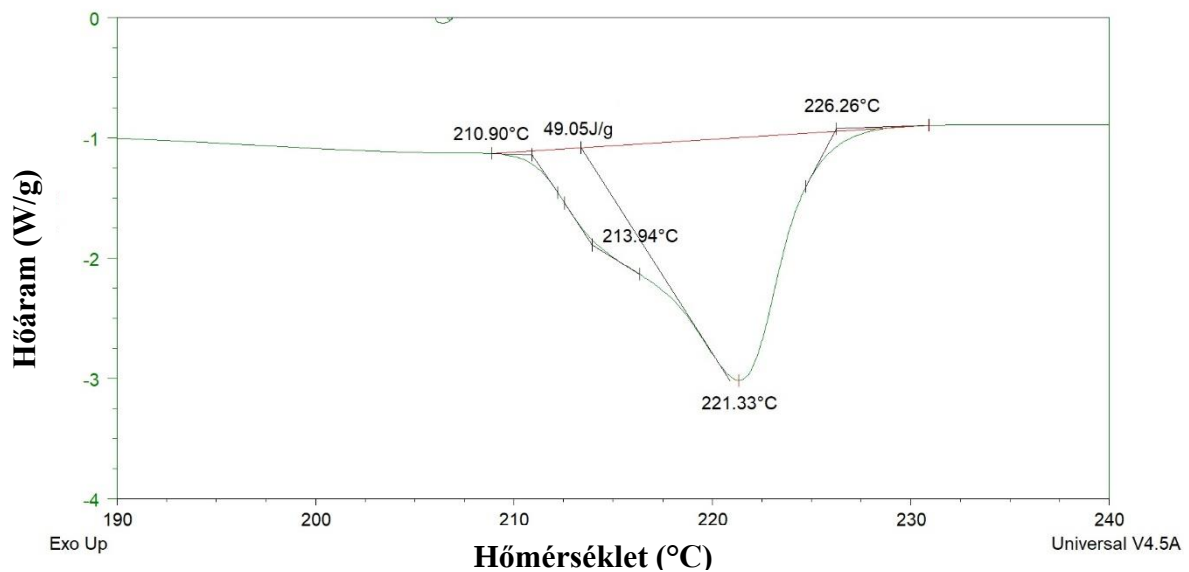


21. ábra. Aktiválási energia változása a szén nanocső tartalom függvényében

Az aktiválási energia bruttó értéke kismértékben csökkentő tendenciát mutat a szén nanocső tartalom változásával. Tehát a kristályosodás mechanizmusát ismerve (gócképződés majd az ezt követő gócnövekedés), az aktiválási energia csökkenése könnyebb gócképződésre utal. A bruttó aktiválási energia értéke szén nanocső tartalom növekedésével körülbelül 20%-kal csökkent a vizsgált szén nanocső koncentráció tartományban. Ez a csökkenés a szén nanocső gócképző hatására utal.

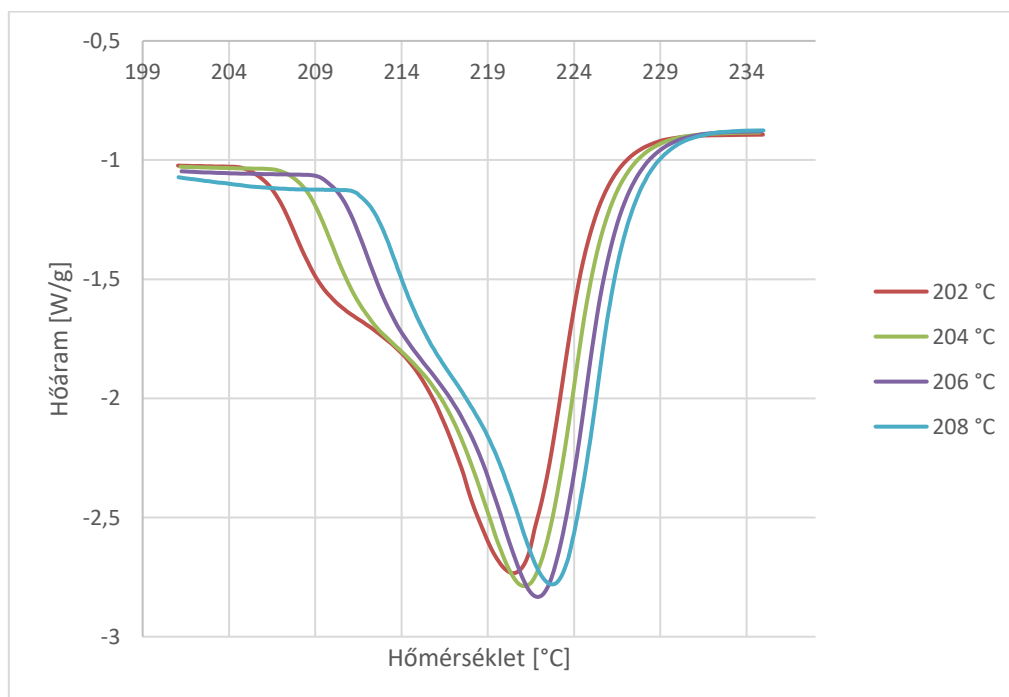
6.2. Olvadás görbe, termodinamikai olvadáspont

A poliamid nanokompozitokat izoterm körülmények között kristályosítottam, majd újra megolvasztottam a mintákat. A kapott nyers görbéken meghatároztam a kristályolvadási csúcshőmérsékleteket, illetve az extrapolált kristályolvadás kezdeti- és véghőmérsékletét. A kristályolvadás akkor következik be, ha az alapvonal eltér endoterm irányba, majd visszatér alapállapotba (22. ábra).

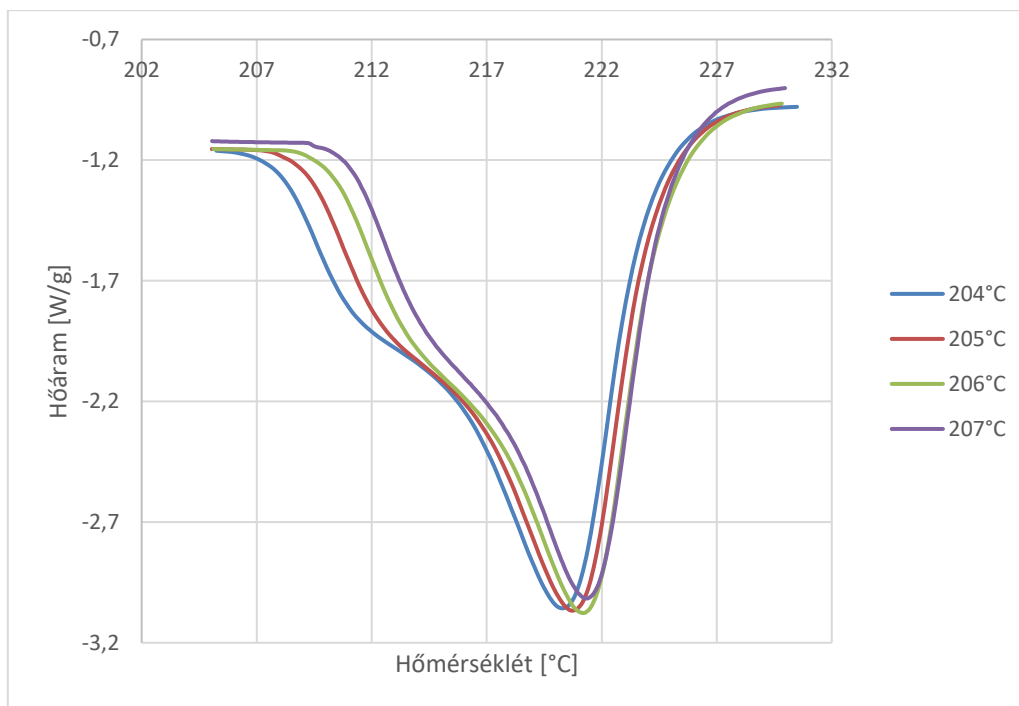


22. ábra: 0,6% szén nanocső tartalmú minta 207°C-on történt kristályosítása utáni olvadási görbéje

Az olvadási görbék alapján meghatároztam, hogy a különböző szén nanocső tartalmú minták, milyen nevezetes kristályolvadási pontokat mutatnak (extrapolált kristályolvadási kezdeti- és véghőmérséklet, illetve csúcshőmérsékletek) és ezek hogyan viszonyulnak egymáshoz. Példaként a tiszta poliamid kristályolvadási görbéit a 23. ábra és a 0,6% szén nanocső tartalmú nanokompozit kristályolvadási görbéit 24. ábra mutatja meg.



23. ábra: Tiszta poliamid kristályolvadási görbéi



24. ábra: 0,6% szén nanocső tartalmú nanokompozit kristályosítási görbéi

Meghatároztam a minták kristályolvadási hőmérsékleteit, melyek az értékeit a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat: A poliamid alapú szén nanocsöves nanokompozit minták kristályolvadási csúcshőmérsékletei (°C) a kristályosítási hőmérséklet (°C) és a szén nanocső tartalom (%) függvényében

	0%	0,2%	0,4%	0,6%
202	209,36			
	220,64			
203		210,89		
		221,32		
204	211,45		211,78	210,91
	221,3		221,02	220,32
205		212,95	212,94	212,17
		222,24	221,59	220,65
206	213,41		213,89	213,28
	221,89		221,74	221,25
207		214,80	214,77	213,94
		222,84	222,11	221,33
208	215,13			
	222,77			
209		215,90		
		223,06		

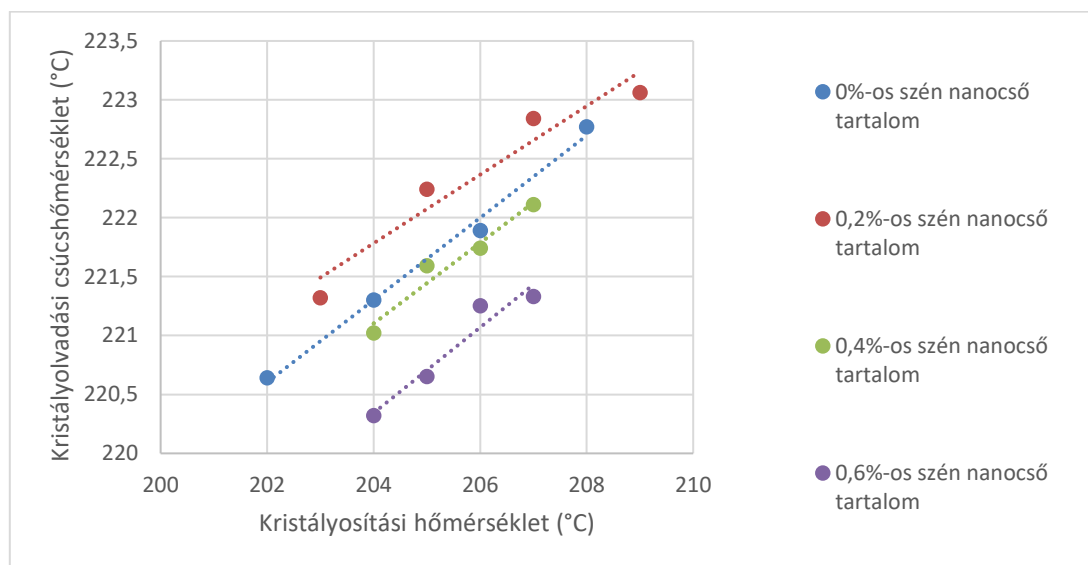
A vizsgált minták kettős endoterm csúcsot mutattak, azaz a kristályolvadásnak két olvadási csúcsa is volt. Ez a kristályforma nevezetesen α és γ kristályok olvadására utal. Ez a jelenség összhangban van Kyotani és Mitsuhashi PA6 kristályosodási kinetikájára vonatkozó megállapításával és Coraline Millot és Louise-Anne Fillot tanulmányaival [29-30]. A kristályosítási hőmérséklet növelésével a görbe bimodális jellege csökken, azaz az első csúcs egyre kevésbé különül el.

A kristályosodási hőmérséklet növekedésével az olvadási görbe egyre szűkebb és a kristályolvadási kezdeti pont növekszik.

Az értékeket megvizsgálva az tapasztaltam, hogy a hőmérséklet növelésével, az olvadási görbe csúcsához tartozó hőmérséklet növekszik, ami várható is volt, mivel minél magasabb hőmérsékleten történik a kristályosítás, annál tökéletesebb kristallitok alakulnak ki.

Megállapítható, hogy a szén nanocső tartalmom változása nincs befolyással a kristályolvadási csúcshőmérsékletre. Ellenben a kristályosítás hőmérséklete nagyban befolyásolja a kristályolvadás folyamatát.

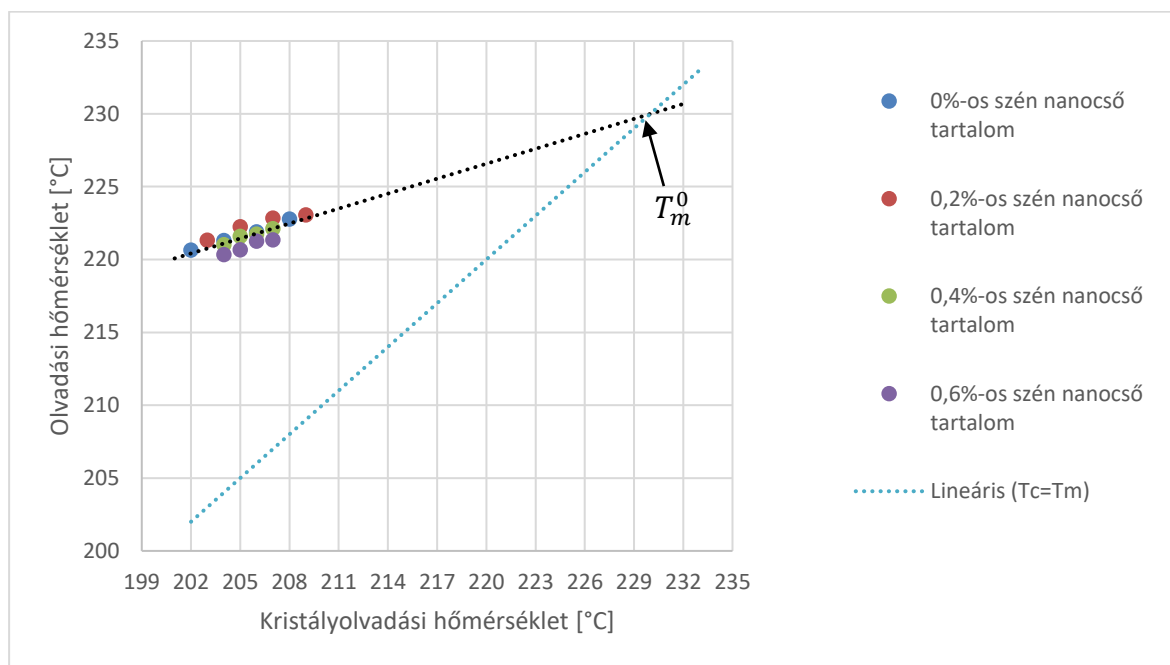
A 25. ábra mutatja a különböző nanokompozit minták kristályolvadási csúcshőmérsékleteit a kristályosítási hőmérséklet függvényében.



25. ábra: Különböző szén nanocső tartalmú minták olvadási hőmérsékletei az izoterm kristályosítási hőmérsékletek függvényében

Elmondható a csúcshőmérsékletek változása lineárisan növekvő a kristályosítási hőmérséklet növelésével.

A különböző hőmérsékleten kristályosított minták (T_c) és azoknak olvadáspontjaiból (T_m) meghatározható az anyag termodinamikai olvadáspontja (T_m^0). Ezt legcélszerűbben a Hoffman-Weeks egyenlet (4) felhasználásával lehet meghatározni. A 25. ábra alapján egyenest illesztettem a pontokra, illetve felvettem még egy új egyenest ($T_m=T_c$) és ezeknek az egyeneseknek a metszéspontját megvizsgáltam (26. ábra).



26. ábra: A termodinamikai olvadáspont meghatározása

A kapott egyenes és a $T_c=T_m$ egyenes metszéspontját meghatároztam analitikai módszerrel, mivel az egyenesek metszéspontja mutatja meg az egyensúlyi kristályolvadási hőmérsékletet, azaz a termodinamikai olvadáspontot. A 26. ábra alapján a termodinamikai olvadáspont 230°C .

Összefoglalás

Kutató munkám során poliamid alapú szén nanocsöves nanokompozitokat vizsgáltam DSC mérőberendezéssel. A mérések során izoterm kristályosítási folyamatot tanulmányoztam. A minták poliamid 6 alapú szén nanocső tartalmú nanokompozitok voltak (szén nanocső tartalom: 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%). A mintákat 4 különböző hőmérsékleten kristályosítottam. A kapott görbéket TA Universal Analysis program segítségével kielemeztem. A nyers görbéket felhasználva minden egyes mintára meghatároztam az Avrami kitevőket és az $\ln k$ értékeit. Az Avrami kitevő értékeiből megállapítottam a kialakult kristály morfológiai szerkezetét. Az $\ln k$ értékekből az Arrhenius egyenlet segítségével meghatároztam a bruttó aktiválási energia nagyságát. Vizsgáltam a kristályolvadás folyamatának változását. A kristályosítási folyamat végbemenetele után megolvasztottam a létrejött kristályokat és meghatároztam a termodinamikai olvadáspontot.

A mérési eredményeimből megállapítható, hogy az izoterm kristályosítás során a nanokompozitban az Avrami kitevő értékei alapján lamellás krisztallitok alakultak ki. A szén nanocső tartalom növekedésével az Avrami kitevő értékei csökkentek.

Elmondható, hogy az aktiválási energia bruttó értéke kismértékben csökkentő tendenciát mutat a szén nanocső tartalom változásával. A bruttó aktiválási energia értéke a szén nanocső tartalom növekedésével körülbelül 20%-kal csökkent a vizsgált szén nanocső koncentráció tartományban. Ez a csökkenés a szén nanocső göcképző hatására utal.

Hoffman-Weeks módszerrel meghatároztam a termodinamikai olvadáspontot. A poliamid 6 termodinamikai olvadáspontja 230°C volt. Megállapítható, hogy a szén nanocső tartalom változása nincs befolyással a kristályolvadási csúcshőmérsékletre.

A kutató munkám eredményeit folyóiratcikkben is összefoglaltam, amely hamarosan meg fog jelenni a Gradus folyóiratban.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom a kutatás támogatásáért, amely az EFOP-3.6.1-16-2016-00006 „A kutatási potenciál fejlesztése és bővítése a Neumann János Egyetemen” pályázat keretében valósult meg. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával, a Széchenyi 2020 program keretében valósul meg.

Ábrajegyzék

1. ábra: Poliamid 6 előállítás [3].....	6
2. ábra: szén nanocsövek alakjai, Jelmagyarázat: a – Karosszékcső, b – cikk-cakk cső, c – királis cső [6].....	9
3. ábra: többfalú szén nanocsövek sematikus ábrája [5]	10
4. ábra: kompozitok fajtái [10]	11
5. ábra: Részben kristályos polimerek szerkezeti elemei [14]	16
6. ábra: Ömledék kristályosított polimer szerkezetének vázlata [16]	17
7. ábra: IDMX keverőberendezés és Brabender extruder	22
8. ábra: Poliamid 6 alapú szén nanocső nanokompozitok 0; 0,2; 0,4; 0,6 % szén nanocső tartalom.....	22
9. ábra: Neumann János Egyetem Innovatív Járművek és Anyagok tanszéken található TA DSC Q200 típusú mérőberendezés	24
10. ábra: Hőáram fluxusos DSC berendezés elvi vázlata [25]	25
11. ábra: jellegzetes DSC görbe nevezetes pontjai [27].....	26
13. ábra: Tiszta poliamid izoterm kristályosítása 204°C-on	29
14. ábra: Tiszta poliamid izoterm kristályosítása különböző hőmérsékleteken.....	29
15. ábra: 0,2% szén nanocsövet tartalmazó nanokompozit minta nyers DSC görbéi.....	30
16. ábra: 0,6% szén nanocső tartalmú minta 204°C-on történő kristályosítása során kapott görbék.....	30
17. ábra: 207°C-on kristályosított 0,2% szén nanocső tartalmú minta Avrami és $\ln k$ értéke	32
18. ábra: Avrami kivetők értékei a kristályosítási hőmérséklet függvényében.....	33
19. ábra: Az Avrami kitevők értékei a szén nanocső tartalom és kristályosítási hőmérséklet függvényében	34
20. ábra: Az $\ln k$ értékei a szén nanocső tartalom és az $1/T$ függvényében.....	35
21. ábra: Az $\ln k$ értékek változása a $1/K$ függvényében	36
22. ábra: Aktiválási energia változása a szén nanocső tartalom függvényében.....	37
23. ábra: 0,6% szén nanocső tartalmú minta 207°C-on történt kristályosítása utáni olvadási görbéje.....	38
24. ábra: Tiszta poliamid kristályolvadási görbéi	38
25. ábra: 0,6% szén nanocső tartalmú nanokompozit kristályosítási görbéi.....	39
26. ábra: Különböző szén nanocső tartalmú minták olvadási hőmérsékletei az izoterm kristályosítási hőmérsékletek függvényében.....	40
27. ábra: A termodinamikai olvadáspont meghatározása	41

Irodalomjegyzék

- [1] Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János: Polimertechnika alapjai, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME), Polimertechnika Tanszék, 2007.
- [2] Keresztes Róbert Zsolt: Műszaki műanyag/acél csúszópárok tribológiai kutatása - polimer/acél fogfelületek súrlódása, Szent István Egyetem, Gödöllő, 2009.
- [3] Dr. Kovács Lajos: Műanyag zsebkönyv 4. teljesen átdolgozott kiadás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979.
- [4] Dr. Hargitai Hajnalka: Nanotechnológiai Anyagok és Eljárások Járműipari alkalmazása, Széchenyi István Egyetem Anyagtudományi és Technológiai Tanszék, Győr, 2013.
- [5] Sági András: Nanorészecske-szén Nanocső Nanokompozitok Előállítás, Jellemzése és Katalitikus Tulajdonságainak Vizsgálata (Ph. D. Értekezés), Kémia Doktori Iskola Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Szeged, 2012.
- [6] Kürti Jenő (2007. március): Szén nanocsövek, Mindentudás az iskolában, ELTE 57. évf. 3. sz.
- [7] Emmanuel Flahaut, Revathi Bacsá, Alain Peigney: Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes, Chemical Communications 12 (12) 2003. pp. 1440-1445
- [8] Andrea Adamné Major: Interesting behavior of polymers containing multiwall carbon nanotubes, IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING 1 (1) 2017. Paper: 012027
- [9] Youngjae Yoo, Lili Cui: Morphology and Mechanical Properties of Rubber Toughened Amorphous Polyamide/MMT Nanocomposites, Macromolecules 2010. pp. 615-624
DOI: 10.1021/ma902232g
- [10] Dr. Mészáros György PhD, Varnyú Ferenc: Műszaki anyagismeret, SZTE JGYPK, Szeged, 2011.
- [11] Andrea Adamné Major, Karoly Belina: Investigation of the structure of multiwall carbon nanotubes in polymer matrix, IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING 47 (1) 2013. Paper: 012031
- [12] Hernádi Klára, Kónya Zoltán: Nanokompozitok, Szegedi Tudományegyetem, 2012.
- [13] Sabine Greßler, Susanne Resch, Florian Part: Polymer-Nanokomposite Additive, Eigenschaften, Anwendungen, Umweltaspekte, Österreichische. Nanotrust-Dossier: 2019. DOI: 10.1553/ita-nt-052
- [14] Pukánszky Béla, Moczó János: Műanyagok (Egyetemi tananyag), Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Budapest, 2011.
- [15] Ádámné Major Andrea: Többfalú szén nanocső tartalmú polimer nanokompozitok előállítása és tanulmányozása (Doktori (PhD) értekezés), Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar Polimermérnöki Tanszék, Miskolc, 2011.
- [16] Dr. Molnár Imre, Dr. Szöllősi István, Dr. Thamm Frigyes: Műanyagok Tulajdonságai és vizsgálata I. (2. kiadás), Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1976.

- [17] Pukánszky Béla, Varga József: Bevezetés a műanyagok fizikájába, BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium, Budapest, 2012.
- [18] P. Colomer Vilanova, S. Montserrat Ribas G. Martin Guzmán: Isothermal crystallization of poly(ethylene-terephthalate) of low molecular weight by differential scanning calorimetry: 1. Crystallization kinetics, Polymer, 26 (3) 1984. pp. 423-428
- [19] David W. Ball, Jessie A. Key: Introductory Chemistry - 1st Canadian Edition, Chapter 17. Kinetics, B.C Open Textbook Project 2015. pp. 871-916
- [20] Akihiko Toda, Ken Taguchi: Crystallization and melting behaviors of poly(vinylidene fluoride) examined by fast-scan calorimetry: Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson and thermal Gibbs-Thomson plots, Polymer Volume 169. 2019. pp. 11-20
- [21] Ádámné Major Andrea, Dr. Habil Belina Károly: Polimer keverékek készítésének új módszere, XII. Fiatal műszakiak tudományos ülészaka, Kolozsvár, 2007.
- [22] Hanser Publishers: Ehrenstein-Riedel-Trawiel, Thermal Analysis of Plastics, 2014.
- [23] Eötvös Loránd Tudományegyetem Anyagfizikai Tanszék, Termoanalitika
Elektronikus forrás:
<http://metal.elte.hu/aft.elte.hu/Kutatas/Anyagtudomany/Laborok/Kalorimeter/Kalorimetergroma.html>
Megtekintés dátuma: 2021.07.02.
- [24] Szakács Hajnalka, Dr. Varga Csilla, Nagy Roland: Polimerek mérés technikája, Pannon Egyetem, Budapest, 2012.
- [25] Advanced Lab: Differential scanning calorimetry investigation of polymers, MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT I INSTITUT FÜR PHYSIK. Physik von Makromolekülen, HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN
- [26] Czél György, Kollár Mariann: Anyagvizsgáló gyakorlat, Sunplant Kiadó, Miskolc, 2008.
- [27] Magyar Szabvány MSZ EN ISO 11357-1:1999. Műanyagok. Páztázó differenciálkalorimetria (DSC), 1999.
- [28] Juhász Péter, Lengyel Zoltán, Dr. Belina Károly: Propilén-1-pentén random kopolimerek kristályosodás-kinetikai és morfológiai vizsgálata, Műanyag és Gumi 35 (11), Budapesti Műszaki Egyetem Műanyag- és Gumiipari Tanszék, 1998. pp. 331-337
- [29] Coraline Millot, Louise-Anne Fillot, Olivier Lame: Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 146 (122), 2015. pp.307-314
- [30] Kyotani M, Mitsuhashi S.: Studies of the crystalline forms of nylon6. II. Crystallization from the melt. J Polym Sci Polym Phys. 1972. DOI: 10.1497-508.