



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Műanyag- és Gumiipari Laboratórium

A gócképző hatás szerkezeti magyarázatának modellezése

Tudományos diákköri dolgozat

Készítette: Pilter Lilla

Témavezető: Dr. Kállay-Menyhárd Alfréd

2023.10.11.

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés	3
2.	Irodalmi áttekintés	4
2.1.	Kristályos polimerek szerkezetének hierarchiája	4
2.2.	Gócképzés	7
2.2.1.	Heterogén gócképzés.....	8
2.2.2.	A heterogén gócképzés elmélete.....	10
2.2.3.	A polipropilén gócképzői	12
3.	Célkitűzés és az irodalmak kritikai értékelése	14
4.	Kísérleti rész	15
4.1.	Felhasznált anyagok	15
4.2.	Homogenizálás belső keverővel.....	15
4.3.	Kalorimetriás vizsgálatok.....	17
5.	Eredmények, kiértékelés	18
5.1.	A kalorimetriás vizsgálatok eredményei	18
5.2.	A bekevert gócképzők százalékos hatékonyságának meghatározása	21
5.3.	A vizsgált anyagok szerkezeti illeszkedésének meghatározása	23
5.4.	Az illeszkedések minősítése	28
5.5.	Lineáris többszörös regressziós analízis	30
5.6.	Predikció	32
6.	Konklúzió	35
	Irodalomjegyzék	36

1. Bevezetés

Pilster Lillának hívnak, IV. évfolyamos végzős BSc hallgató vagyok a Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Vegyészmérnöki Szakán, Műanyag alspecializáción. Szakdolgozatomat a Fizikai Kémia és Anyagtudományi tanszék Műanyag és Gumiipari Laboratóriumában készíttem, kutatási témám a gócképző hatékonyság szerkezeti magyarázata és a hatékonyság modellezése.

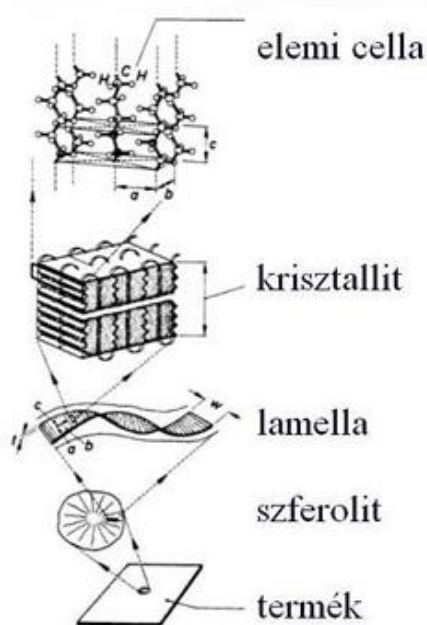
Jelen dolgozatomban arra kerestem a választ, hogy van-e általános korreláció a gócképző anyagok hatékonysága és a polimerrel való szerkezeti illeszkedésük között. Mátrix anyagként polipropilént használtam, mert iparilag ez az a polimer melyben a legnagyobb mennyiségben alkalmaznak gócképző hatású adalékokat, gócképzőként pedig ismert kristályszerkezetű modell anyagokat kevertem a polimer mátrixhoz. A kristályosodási jellegzetességeket, valamint az adalékok hatékonyságát differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) végzett mérésekkel minősítettem. A gócképzők és a polipropilén szerkezeti illeszkedésének jószágát számszerűsítettem és ezen adatok segítségével meghatároztam a vizsgált anyagaimra a hatékonyság-illeszkedés összefüggést.

Az eredményeim azt mutatják, hogy valóban van összefüggés a gócképző anyagok hatékonysága és a polimerrel való szerkezeti illeszkedésük között, emiatt a gócképzők hatékonyságának modellezése lehetséges.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Kristályos polimerek szerkezetének hierarchiája

A kristályos polimerek szerkezete hierarchikus felépítésű, több egymásra épülő szerkezeti egységből áll. A legkisebb szabályos egység az elemi cella, ennél nagyobb a krisztallit és a lamella, melyek között az irodalomban nem mindig tesznek különbséget. Ezek az egységek már számos elemi cellát tartalmaznak, a lamellák összessége pedig szferolitokat alkot, melyekből a termék felépül. A szerkezeti felépítést az **1. ábra** szemlélteti.



1. ábra: Kristályos polimerek szerkezeti elemei [1]

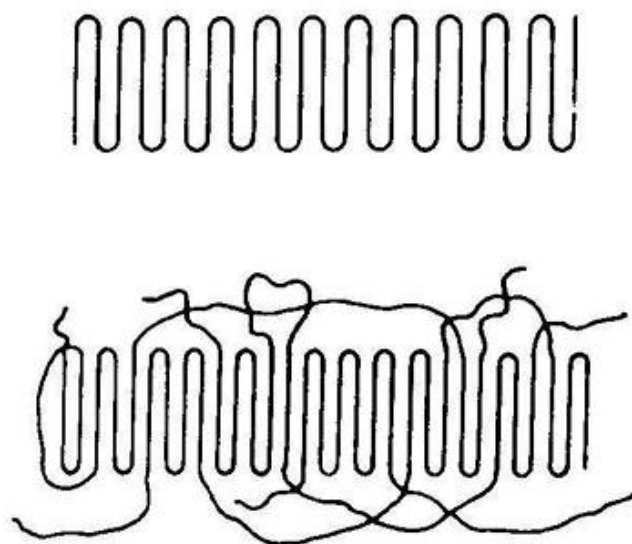
A kristályrács legkisebb egysége az elemi cella, amit párhuzamosan elrendeződő polimer láncok alakítanak ki. [2] Egy polimermolekula több elemi cellán halad át, a lánc atomcsoportjai pedig meghatározott térállásban helyezkednek el a rácspontokban. A polimer lánc lehet egyenes zig-zag szerkezetű, mint ahogy a C-C-C kötések rendeződnek (például a polietilén [3] esetén), de lehet a szterikus gátlások miatt csavart, ezutóbbi jellemző a polipropilénre is. Mivel a polipropilén esetében az oldalcsoport mérete nem túl nagy, a hélix három ismétlődő egységenként tesz meg egy fordulatot és a spirál menetmagassága határozza meg az azonossági periódus hosszát.

Polimereknél is – mint ahogy a kismólsúlyú anyagoknál – előfordul a polimorfia jelensége, ami azt jelenti, hogy egy adott polimer több módosulatban is létezhet, vagyis többfajta, eltérő geometriai felépítésű elemi cella kialakítására képes. [4,5] Ezeket a különböző polimorf

módosulatokat rendszerint görög betűkkel vagy római számokkal különböztetik meg egymástól. A különböző módosulatok lamelláiból felépülő szferolitoknak ezáltal eltérő lesz a szerkezete és a tulajdonságai is.

Elemi cellák csoportjai nagyobb egységeket, hajtogatott krisztallitokat alkotnak, melyekben már nemcsak rendezett molekulák, hanem amorf láncrészek is megtalálhatók. A primer krisztallitok az amorf részekbe ágyazódnak be és a két fázis szorosan összekapcsolódik. Mivel a krisztallitok kisebb méretűek, mint amilyen hosszú egy polimer lánc, a molekulák több krisztalliton és amorf területen áthaladva vesznek részt azok felépítésében.

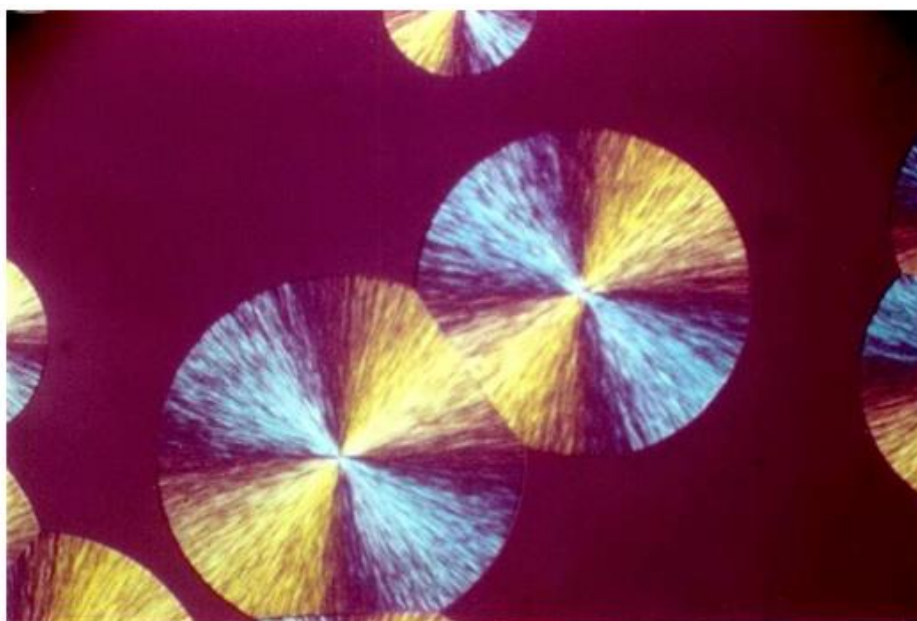
A láncok elhelyezkedésére a krisztallitokban polimerek híg oldataiból előállított egykristályok tanulmányozása során nyertek információt. Megállapították, hogy bennük a polimer láncok a kristályok lapjára merőlegesen helyezkednek el. Mivel hosszuk meghaladja a lap vastagságát, a lemezek felépítése csak úgy képzelhető el, hogy a láncok hajtogatottak, ahogyan ezt a **2. ábra** szemlélteti.



2. ábra: Lánchajtogatás a krisztallitban (lamella) [1]

A primer krisztallitok lehetnek tűs (fibrillák) vagy lemezes (lamellás) kristályok. [6] A lamellákban a láncok elhelyezkedése sokáig vitatott kérdés volt, melyre különböző elképzelések alakultak ki. A reális modell szerint a hajtogatott láncok több lamella felépítésében is részt vehetnek, így összekapcsolva a szomszédos lamellákat. Ezeket a több lamellába is beépülő molekulákat kötőmolekuláknak nevezzük és nagy szerepük van a kristályos polimerek szilárdságának meghatározásában. [7]

A primer krisztallitok különféle rendezett halmazokba állnak össze, amelyek mérete már lényegesen nagyobb, így ezek a képződmények optikai mikroszkóppal megfigyelhetők. A kristályos polimerekben így létrejövő rendezett halmazokat szupermolekuláris képződményeknek nevezzük, melyek közül a leggyakrabban, a nyugalmi állapotú ömledék kristályosodása során képződő szferolitok fordulnak elő. Ezeket a középpontból kiinduló, a tér minden irányába növekedő lamellák építik fel, a teljes térkitöltés pedig azáltal valósul meg, hogy a sugár irányába növekvő fibrillákról vagy lamellákról kis szögekben újabb fibrillák ágaznak le, míg a jellemző gömb alakot el nem érik. Képződésük a középpontjukban elhelyezkedő pontszerű kristálygócon indul be. A szferolitok polarizált fényben kettőtörők, ezért a szupermolekuláris szerkezet kialakulását vékony ömledék filmek kristályosodása során fénymikroszkóppal kiválóan követhetjük. Egy polipropilénből képződött szferolitokról készült felvétel látható a **3. ábrán**, melyen jól megfigyelhető a lamellák, illetve lamella kötegek sugárirányú növekedése.



3. ábra: PP szferolitok polarizációs optikai mikroszkóppal készült felvétele [1]

A kristályosodás körülményeitől függően a szferolitokon kívül más szupermolekuláris képződmények is keletkezhetnek. Az ömledéket a feldolgozás során ért jelentős mechanikai behatásnak köszönhetően például a polimer láncok megnyúlnak és kötegekbe rendeződnek, így pedig kristályosodási centrumokat, úgynevezett sorgócokat [7] alakíthatnak ki. A sorgócok felülete hajtogatott láncú fibrillás kristályok növekedését indítja meg, ezáltal henger alakú szupermolekuláris képződmények, cilindritek jönnek létre. [8,9] Transzkristályos szerkezetnek [10] a heterogén felületről orientáltan lenövő kristályos szerkezeteket nevezzük, a shish-kebab

szerkezettel [11] erősen nyújtott ömledékben történő kristályosodás során találkozhatunk. Magas olvadásponthoz közeli hőmérsékleten lejátszódó kristályosodás során pedig esetenként szabályos sokszög alakú képződmények, hedritek alakulnak ki [12] β -nukleált polipropilén mintákban, melyek tulajdonképpen a szferolitok prekursorai.

A kristályos polimerek tulajdonságait kristályos szerkezetük határozza meg. A kristálymódosulat típusa, a kristályosság foka, a lamellák vastagsága és eloszlása, a morfológiai képződmények jellege és mérete, valamint a kötőmolekulák száma együttesen befolyásolják a polimerek mechanikai jellemzőit, egyes tényezők és tulajdonságok között azonban szorosabb összefüggés állapítható meg. Az eltérő szerkezetű elemi cellával rendelkező kristálymódosulatok kialakulása meghatározza a polimer mechanikai tulajdonságait. A polipropilén esetében például a β -módosulat merevsége kisebb, ütésállósága azonban sokkal jobb az α -módosulaténál. [13] A kristályosság és a lamellák vastagsága jelentősen befolyásolja a merevséget, növekedésük annak növekedését okozza. A törési ellenállást a lamella vastagsága, a kötőmolekulák száma és a kristályossági fok is befolyásolja, az egyes paraméterek hatása nehezen különíthető el. Ennek következtében az ütésállósági tulajdonságok becslése a szerkezet alapján igen nehézkes feladat. A polimer optikai tulajdonságait a szupermolekuláris képződmények mérete határozza meg. A kristályos polimerek általában nem átlátszóak, hiszen a kristályok szórják a fényt. Az átlátszóság növeléséhez tehát a szupermolekuláris képződmények (leggyakrabban szferolitok) méretét szükséges csökkenteni, ami például gócképzők adagolásával valósítható meg. Az átlátszóságot nagymértékben javító gócképzőket "clarifiereknek" is nevezzük. [14]

2.2. Gócképzés

Az előző fejezetben tárgyalt hierarchia kialakulásának két részfolyamatát különböztetjük meg: a kristályosodást kiváltó gócok keletkezését, illetve a gócok növekedését. Gócképző hatású anyagok az első részfolyamat befolyásolására alkalmazhatók, a gócok növekedése során a láncok hajtogatódása, konformációváltozása már csak a kristályosodási hőmérséklet és az idő függvénye.

A kristályosodást kiváltó gócok a képződésük alapján lehetnek homogén, heterogén vagy saját gócok. [6] Homogén gócoknak azokat a rendezett, kristályos halmazokat tekintjük, amelyek véletlenszerűen alakulnak ki az anyagban fellépő fluktuáció hatására és méretük egy kritikus értéket meghalad. Ha a gócok mérete kisebb ennél az értéknél (amely érték az adott körülményektől függ) akkor szétesnek, hiszen termodinamikailag instabilak. Ha méretük

nagyobb a kritikus értéknél, akkor bár termodinamikailag továbbra is instabilak, növekedés révén stabilizálódnak és kristályosodási gócként hatnak, egy bizonyos méret felett pedig teljesen stabil kristályosodási centrummá válnak.

Sajátgócoknak olyan részleges rendezettségű halmazokat nevezünk, melyek a polimer megolvasztása vagy feloldása után is megmaradtak. A heterogén góctól abban térnek el, hogy kémiai és fizikai szerkezetük is megegyezik a kristályosodó anyagéval. Jellegzetes típusuk a sorgóc, ami az ömledék nyíró és nyújtó igénybevétele esetén alakul ki és a megömlést követően is megmarad a láncok nyújtott állapotának megszűnéséig.

Heterogén gócoknak [15] az olyan idegen anyagokat és határfelületeket (töltőanyagok, szálak, edényfal) tekintjük, melyek az oldatban vagy ömledékben önálló fázisként vannak jelen, ezáltal lecsökkentik a kristályos fázis kialakulásának energetikai gátját. Szinte minden heterogenitásnak a polimerben van valamekkora gócképző hatása, a legfontosabb gócképzőkkel szemben támasztott követelmények azonban az alábbiak:

- rendelkezzen nagyobb felületi energiával, mint a polimer, ezáltal a polimer nedvesítse a gócképző felületét
- kristályosodás során heterogén felületként legyen jelen
- a feldolgozási hőmérsékleten legyen termikusan stabil
- a polimernél magasabb olvadásponttal rendelkezzen.[14]

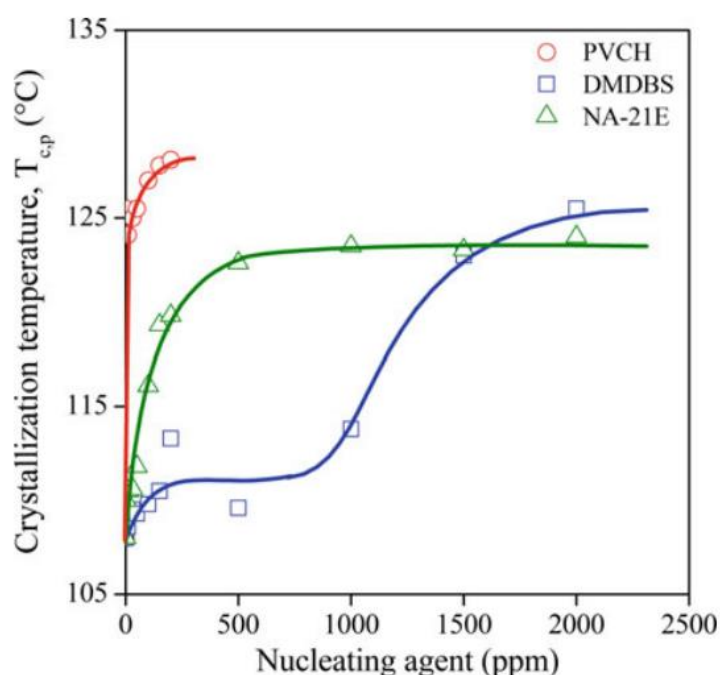
2.2.1. Heterogén gócképzés

Az ipari gyakorlatban szándékosan adnak gócképző hatású adalékanyagokat a polimerekhez, melyek hatással vannak az elemi cella szerkezetére, a kristály tökéletességére, a kristályosság mértékére és a kialakuló szferolitok méretére. Ezek az adalékok lehetnek szerves részecskék, mint például a talkum, szerves molekulák, mint a szorbitol származékok vagy polimerek, mint például a poli(vinil-ciklohexán) (PVCH) [16] vagy a poli(vinilidén-fluorid) [17].

Ahogy korábban láthattuk, a gócképző hatású adalékanyagokkal szemben támasztott egyik legfontosabb követelmény, hogy a kristályosodás hőmérsékletén heterogén felületként legyenek jelen a polimerömledékben. Fontos ezen kívül, hogy képesek legyünk biztosítani a homogén eloszlásukat, ami nem mindig könnyű feladat. A probléma megoldása érdekében fejlesztették ki az oldódó gócképzőket, melyek részlegesen oldódnak a polimerben a feldolgozás hőmérsékletén, így elérhető az egyenletes eloszlásuk. A hűtés során azonban ezek az adalékok a legtöbb esetben kristályos formában kiválnak az ömledékből. Az így létrejövő nagyon kis méretű, homogén eloszlású szemcsék felületén a polimer hatékony kristályosodása

tud megindulni. Abban az esetben, ha a gócképző kiválása és a polimer kristályosodása egymás mellett folyik, a kristályosítási körülményektől függően igen változatos szerkezetek alakíthatók ki.

A gócképzők a kristályosodási hőmérsékletet magasabb hőmérsékletek felé tolják, emiatt tökéletesebb lamellák, ezáltal tökéletesebb szerkezet tud kialakulni. A **4. ábra** a polipropilén három gócképzőjének, a poli(vinil-ciklohexánnak) (PVCH), az NA-21E elnevezésű foszfát származéknak és az 1,3:2,4-bisz(dimetilbenzilidén) (DMDBS) szerves szorbitol származéknak a kristályosodási csúcshőmérsékletre (T_{cp}) gyakorolt hatását szemlélteti.



4. ábra: A polipropilén három gócképzőjének a kristályosodási csúcshőmérsékletre (T_{cp}) gyakorolt hatása [14]

A gócképzők kristályosodási csúcshőmérsékletre gyakorolt hatása megbízhatóan mutatja a hatékonyságukat, de mivel a kristályosodási hőmérséklet a polimer minőségének is függvénye, a T_{cp} -beli változás vizsgálata csak relatív hatékonyság meghatározását teszi lehetővé. Thierry és munkatársai [18] ezért kidolgoztak egy megbízható módszert az összehasonlításra. A gócképzők százalékos hatékonyságát a módszer alapján az alábbi képlet segítségével kapjuk meg:

$$NAE(\%) = \frac{T_{cp} - T_{co}}{T_{cmax} - T_{co}} * 100\% \quad (1)$$

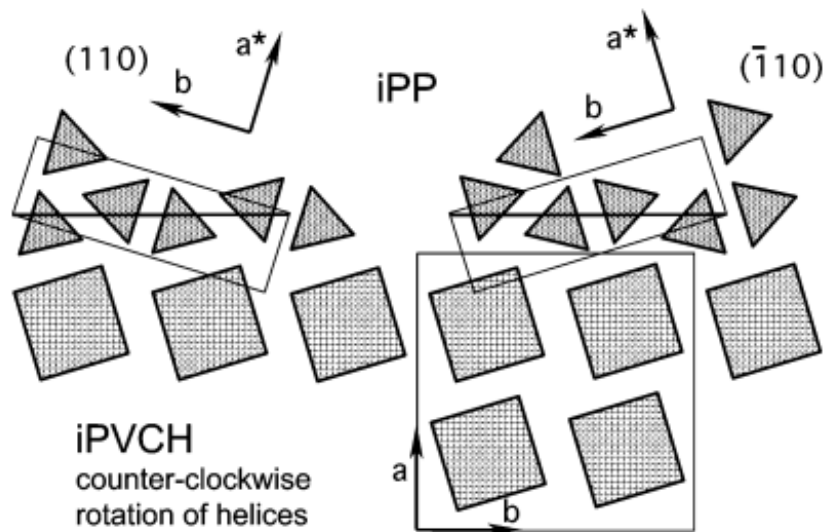
ahol NAE (Nucleating Agent Efficiency) a gócképző hatékonysága százalékos formában, T_{cmax} a sajátgócos minta kristályosodása során mért kristályosodási csúcshőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$], T_{c0} a gócképző nélküli, egyszerű homogén kristályosodás során mért kristályosodási csúcshőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$], T_{cp} pedig a gócképzőt tartalmazó minta kristályosodási csúcshőmérséklete [$^{\circ}\text{C}$].

Az ipari gyakorlatban a gócképzők hatékonyságát próbálkozással módszerrel állapítják meg oly módon, hogy a szintetizált, vagy használni kívánt anyagot bekeverik a polimerbe és a termék vizsgálatával határozzák meg, hogy megfelel-e a kívánt tulajdonságok eléréséhez. Hangsúlyoznom kell, hogy az ilyen jellegű fejlesztések igen lassúak és költségesek a nagyszámú próbálkozás következtében, melyek nem mindig sikeresek.

2.2.2. A heterogén gócképzés elmélete

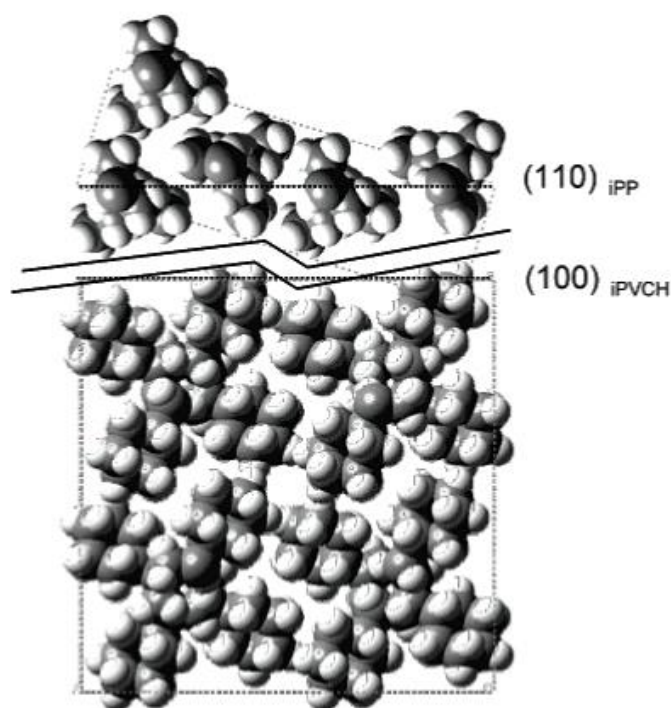
Bár a heterogén gócképzők már a '60-as évek óta használatban voltak, a hatás hátterének vizsgálatára csak a '90-es években kezdtek tanulmányok megjelenni. Elsőként Binsbergen és munkatársai próbálkoztak ennek leírásával. [19] Munkájukban a molekulák kémiai szerkezetével próbálták kapcsolatba hozni a gócképzők hatékonyságát, de egyértelmű magyarázatot nem tudtak adni a jelenségre.

Később Alcazar és munkatársai [20] mutattak be egy elméletet, amely a poli(vinil-ciklohexán) (PVCH) izotaktikus polipropilénben (iPP) való kiemelkedő gócképző hatékonyságát a két anyag lapkaméreteinek egyezésével magyarázta. Az elmélet alapjául az a megállapítás szolgált, hogy a PVCH tetragonális elemi cellájának paraméterei $a=b=21,99 \text{ \AA}$, $c=6,43 \text{ \AA}$ [21], az α -iPP monoklin elemi cellájáé pedig rendre $a=6,65 \text{ \AA}$, $b=20,96 \text{ \AA}$, $c=6,50 \text{ \AA}$ [22] amiből látható, hogy a két anyag elemi cellájának egyes paraméterei igen közel esnek egymáshoz.



5. ábra: Lehetséges epitaxiális kölcsönhatások az α -iPP és PVCH között [20]

Ha csak a láncok párhuzamosságát és a dimenzionális egyezést vesszük figyelembe, akkor két lehetőséget kell vizsgálnunk, ugyanis ezek alapján az α -iPP érintkezési síkja lehetne az (110) és az $(\bar{1}10)$ Miller indexű sík is, melyek az elemi cella két átlós síkjai, a hozzájuk tartozó hosszúság tehát $21,99 \text{ \AA}$ (amely pont megegyezik a PVCH elemi cellájának a és b oldalának hosszával). Diffrakciós vizsgálatok alapján azonban a szerzők azt az információt nyerték, hogy szoros kapcsolat van a PVCH $hk0$ aszimmetriája és az α -iPP kristálynövekedésének orientációja között. Azt állapították meg, hogy amikor a PVCH hélixek az óramutató járásával ellentétes irányba vannak elfordulva a PVCH cella széleihez képest, az α -iPP érintkezési síkja az (110) sík. Ez azt jelenti, hogy a síkok „aszimmetrikus fűrészfog” topográfiája – amivel mindkét polimer rendelkezik – meghatározó tényező: ezeknek is illeszkedniük kell, emiatt pedig az α -iPP érintkezési síkjának az (110) síknak kell lennie az $(\bar{1}10)$ -val szemben. Tehát az **5. ábrán** látható két modellből a bal oldali az egyetlen lehetséges opció, melyet a **6. ábra** is szemléltet. Fontos megemlíteni, hogy a szerzők az illeszkedés meghatározásához szoftveres szimulációt is alkalmaztak, amely szoftver számunkra sajnos már nem elérhető.



6. ábra: Az α -iPP és PVCH érintkező síkjai [20]

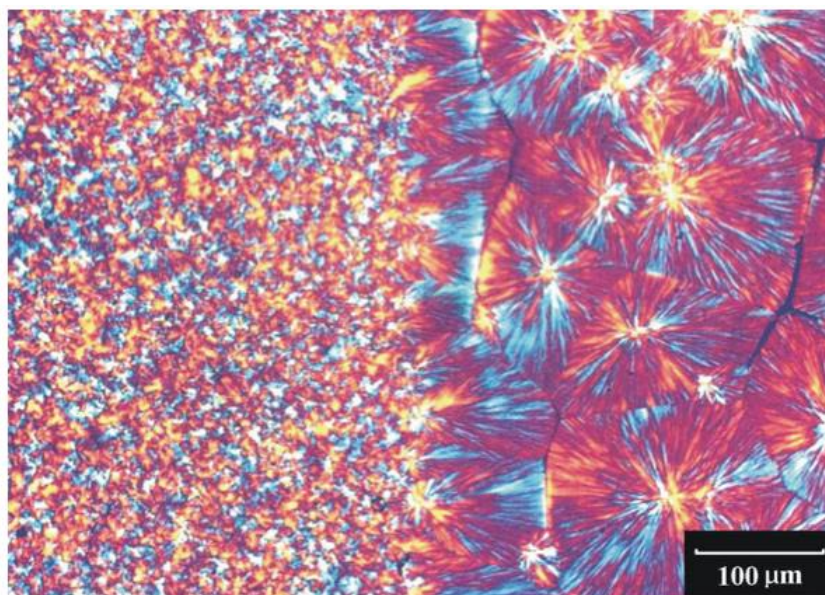
A modell alapján a polimerek leghatékonyabb gócképzői a sajátgóccok, hiszen ezek fizikai és kémiai szerkezete is megegyezik a kristályosodó polimerével, a lapkaméretetek eltérése tehát minden paraméter esetén nulla, tökéletes a szerkezeti illeszkedés.

Az illeszkedő lapkaméret elmélet a jelenleg ismert legvalószínűbb magyarázata a gócképző-hatékonyaságnak, de általános, minden anyagra történő kiterjesztését még nem ismerjük.

2.2.3. A polipropilén gócképzői

Az ipari gyakorlatban a polipropilén az a polimer, amelyben a legnagyobb mennyiségben alkalmaznak gócképzőket. Az izotaktikus polipropilén (továbbiakban iPP) polimorf polimer, melynek több kristálmódosulatát is ismerjük, ezek a monoklin (α), a trigonális (β) az ortorombos (γ), illetve a legújabban felfedezett ε -forma. [23,24,25] A termodinamikailag stabil módosulata az α kristálmódosulat (α -iPP), hagyományos ipari és laboratóriumi körülmények között ennek kialakulása jellemző és a legtöbb gócképző ennek a szerkezetnek a képződését segíti elő. Léteznek emellett β -gócképzői is, melyek a β módosulathoz tartozó elemi cella kialakulását indukálják. Azonban mivel a β -, és az α -módosulat cellaparaméterei csak kis mértékben térnek el egymástól, a legtöbb β -gócképző hatására az α -módosulat is képződik valamekkora mértékben. Ezt szelektív gócképzők alkalmazásával lehet kiküszöbölni, amilyen például a Varga József és munkatársai [26] által vizsgált kalcium-szuberát és kalcium-pimelát, melyekről kimutatták, hogy a β -módosulat képződésére teljesen szelektívek.

Polipropilénben az egyik leggyakrabban használt α -gócképző a talkum, amely anizotróp, tűszerű kristályokat alkot. Hatására a képződő szferolitok mérete lecsökken, számuk jelentősen nő, ahogy a 7. *ábra* is mutatja.



7. *ábra:* Talkum gócképzőt tartalmazó iPP (bal oldal), és gócképzőt nem tartalmazó iPP referenciaként (jobb oldal) [14]

Az α -iPP egyik leghatásosabb gócképzője a poli(vinil-ciklohexán) (PVCH), melyet a polimerizáció során az α -iPP-be juttatva, annak kristályosodási csúcshőmérséklete 130°C fölé is emelhető. Ezáltal a képződő lamellák vastagsága és a kristály tökéletessége jelentősen megnő, amelyek a termék kiváló mechanikai tulajdonságait eredményezik.

A polipropilén további gyakran használt gócképzői a teljesség igénye nélkül: a nátrium-benzoát, az NA-11 és NA-21E, melyek foszfát származékok, illetve a Millad oldódó gócképzőcsalád, amelyek valójában szorbitol származékok. Az ipari gyakorlatban alkalmazott gócképzőkről jó összefoglalást ad meg Fairgrieve a 2004-es évi RAPRA beszámolójában. [27]

3. Célkitűzés és az irodalmak kritikai értékelése

A gócképzés és a gócképző hatású anyagok irodalma rendkívül gazdag, melynek összefoglalása nem adható meg a jelen dolgozat keretein belül. Az irodalmi források túlnyomó többsége arról szól azonban, hogy próbálgatás útján fedeznek fel új gócképzőket, teszteléssel vizsgálják a szintetizált potenciális gócképzők hatékonyságát, vagy molekulacsaládokon belüli generációs fejlesztéseket hajtanak végre. Utóbbira jó példa a Millad család esetében az oldhatóság növelése. [14]

Kutatásunkban mi egy más szemlélet alapján tekintünk a témára. Távlati célunk modellezéses alapú támpontot adni a potenciális gócképzők szintetizálásához. Egy olyan szoftveres szimulációt próbálunk létrehozni, ami csupán szimuláció alapján képes egy adott polimerben egy anyag gócképző hatékonyságát előre jósolni a kristályszerkezeti dimenziók ismeretében. Így egy tetszőleges szemikristályos polimerhez célzottan tervezhetünk nagy hatékonyságú gócképző anyagokat. Ezen cél elérésének első lépése az illeszkedő lapkaméret elmélet kiterjesztett igazolása, hiszen ezt eddig még csak a PVCH α -iPP-ben való kiemelkedő hatékonyságának lehetséges magyarázataként ismerjük [20].

Jelen dolgozatomban tehát arra keresem a választ, hogy van-e általános korreláció a gócképző anyagok hatékonysága és a polimerrel való szerkezeti illeszkedésük között. Mátrix anyagként polipropilént használok, mert iparilag ez az a polimer melyben a legnagyobb mennyiségben alkalmaznak gócképző hatású adalékokat, gócképzőként pedig ismert kristályszerkezetű modell anyagokat keverek a polimer mátrixhoz.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Felhasznált polimer:

- **TIPPLEN H 649 FH** [28] polipropilén homopolimer, melynek folyásindexe 230 °C-on 2,16 kg-os terhelés mellett 2,5 g/10min. A polimert a MOL Petrochemicals Co. Ltd. biztosította számomra.

A kísérletek során az alábbi anyagok gócképző hatását vizsgáltam:

- **Nátrium-benzoát Micron 08** (MOL Petrochemicals Co. Ltd.)
 - A tanszéki Műanyag- és Gumiipari Laboratórium által is alkalmazott gócképző, melyet a MOL Petrochemicals Co. Ltd. bocsátott a rendelkezésünkre
- **Porcukor** (Magyar Cukor Manufaktúra Kft.)
 - 100 % szacharóz
 - Olvadáspont: 186 °C [29]
- **Konyhasó** (Salinen Budapest Kft.)
 - étkezési párolt só, kálium-jodid, csomósodást gátló anyag (E535)
 - Olvadáspont: 800,7 °C [30]

A konyhasó esetében felhasználás előtt a megfelelő szemcserméretek elérése érdekében dörzsmozsaras porítást végeztem, a nátrium-benzoátot és a porcukrot eredeti formájukban használtam fel.

4.2. Homogenizálás belső keverővel

A berendezés típusa: Haake-Brabender EU 10 V

A vizsgált anyagokat és a polimert belső keverő segítségével homogenizáltam. Ez a módszer kísérleti léptékben gyakran használatos, hiszen segítségével kis mennyiségű adalékanyagok is jó hatékonysággal, szabályozott körülmények között, rövid időn belül homogenizálhatók.

A mérés menete: A polimerből 43 grammot mértem ki analitikai mérleg segítségével, mert ez az a mennyiség, ami teljesen kitölti a belső keverő homogenizálóterét, de még nem folyik ki keverés közben. A berendezést 170 °C-ra melegítettem elő, a fordulatszámot pedig 50 fordulat/percre állítottam be, majd beleöntöttem a kimért tiszta polimert a kamrába. A polimer gyors olvadása után hozzáadtam az analitikai mérlegen kimért vizsgálandó anyagot (a sőt előtte dörzsmozsárban porítottam). A keverőt lefedtem, majd 3 percig hagytam homogenizálódni.

Amikor ez letelt, a keverőt leállítottam és szétszereltem, a mintát pedig tiszta kaparók segítségével szedtem ki egy letisztított lapra. A kihűlt mintákat műanyag zacskóba csomagoltam, lezártam és feliratoztam. A berendezést minden mérés előtt és után alaposan letisztítottam kaparók és réz kefék segítségével, az anyagok között pedig tiszta polimerrel mostam át a kamrát. Hogy az esetlegesen beragadt polimer maradványoktól és minden egyéb szennyeződéstől megtisztítsam, a minták elkészítése után nátrium-hidroxiddal is átmostam a berendezést, a maradék nátrium-hidroxidot pedig tiszta vizes kendővel távolítottam el.

Az előállítás körülményeit az **1. táblázatban**, a minták összetételét pedig a **2. táblázatban** foglalom össze.

Belső keverő típusa:	Haake-Brabender EU 10V
Hőmérséklet:	170 °C
Fordulatszám:	50 fordulat/perc
Homogenizálási idő:	3 perc

1.táblázat: A homogenizálási körülmények összefoglalása

Minta neve	A polimer mennyisége (g)	A vizsgált anyag koncentrációja (ppm)	A vizsgált anyag tömege (mg)
H 649	43	-	-
500 ppm porcukor	43	500	21,15
1000 ppm porcukor	43	1000	43,0
5000 ppm porcukor	43	5000	215,0
500 ppm só	43	500	21,15
1000 ppm só	43	1000	43,0
5000 ppm só	43	5000	215,0
500 ppm Na-benzoát	43	500	21,15
1000 ppm Na-benzoát	43	1000	43,0
5000 ppm Na-benzoát	43	5000	215,0

2. táblázat: A belső keverőbe bemért anyagok tömegei

4.3. Kalorimetriás vizsgálatok

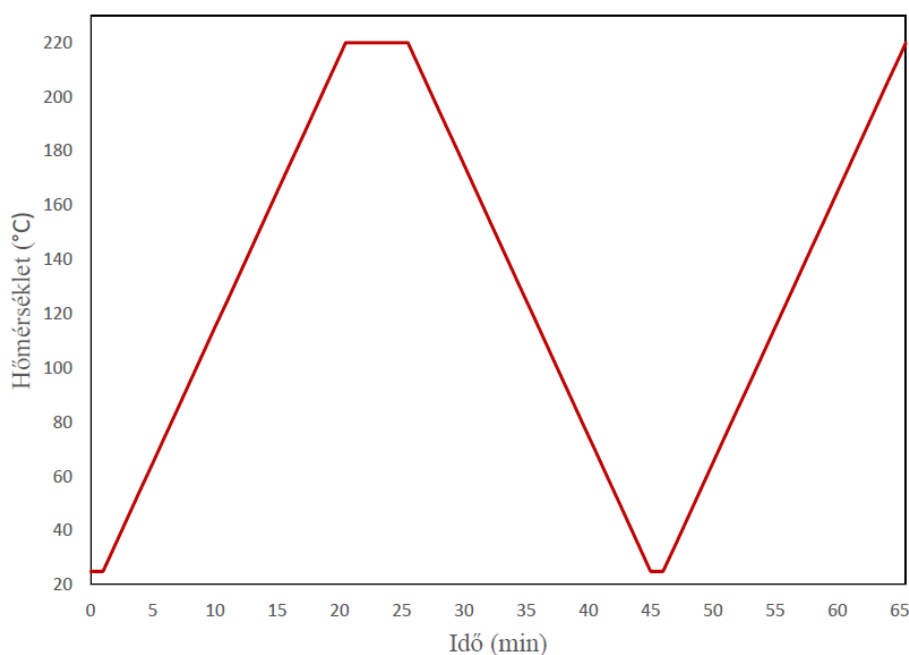
A berendezés típusa: Perkin Elmer DSC 8500

Mintaelőkészítés: A minták belsejéből megtisztított vágódeszka, csipesz és kés használatával vágtam egy 3,00-5,00mg tartományba eső tömegű darabot. A mintatartó alsó részét analitikai mérlegre tettem, a mérleget letáraztam, a mintám tömegét pedig erre rátéve mértem meg, a tömeget feljegyeztem, később a mérési program beállításánál bevittam a rendszerbe. Amikor elértem a minta megfelelő tömegét, a mintatartó felső részét az alsóra helyeztem és Perkin-Elmer prés segítségével lezártam.

A mérés menete: Az előzőekben bemutatott módon előállított mintákat az alábbi standard hőfokprogrammal mértem le, melynek első három lépése a minta termikus előéletének törlésére szolgál:

- 1 percig 25 °C-on tartás
- 25 °C-ról 220 °C-ra felfűtés 10 °C/perces fűtési sebességgel
- 5 percig 220 °C-on tartás
- 25 °C-ra hűtés 10 °C/perces hűtési sebességgel
- 1 percig 25 °C-on tartás
- 25 °C-ról 220 °C-ra felfűtés 10 °C/perces fűtési sebességgel

A hőfokprofil a **8. ábrán** szemléltetem.



8. ábra: a minták méréséhez használt hőfokprofil

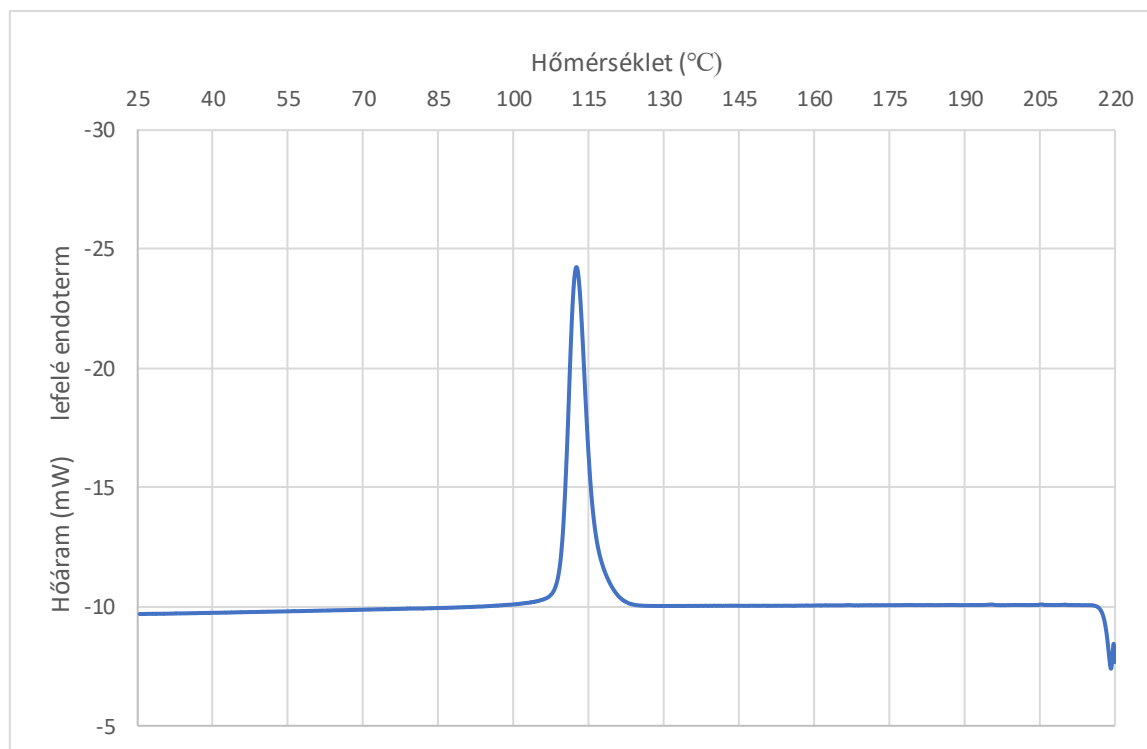
5. Eredmények, kiértékelés

5.1. A kalorimetriás vizsgálatok eredményei

A kalorimetriás módszerrel meghatározott kristályosodási csúcshőmérsékletek (T_{cp}) és kristályosodási entalpia értékek (ΔH) a **3. táblázatban**, a felvett kristályosodási görbék a **9-12. ábrákon** láthatóak.

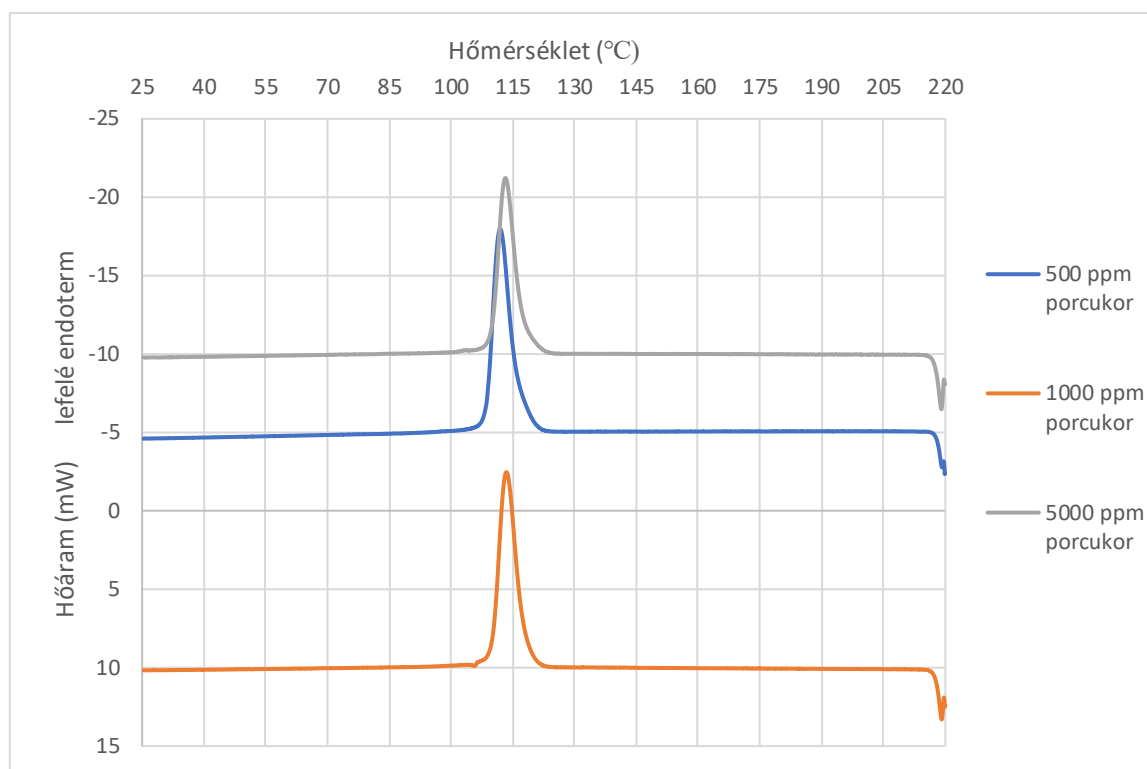
A vizsgált anyag	A vizsgált anyag koncentrációja (ppm)	Mért kristályosodási csúcshőmérséklet T_{cp} [°C]	Kristályosodási entalpia (ΔH) [J/g]
H 649	-	112,6	-90,4
porcukor	500	112,0	-91,8
porcukor	1000	113,5	-88,6
porcukor	5000	113,3	-89,9
só	500	112,8	-86,4
só	1000	109,5	-96,3
só	5000	112,1	-75,0
Na-benzoát	500	115,0	-93,2
Na-benzoát	1000	122,2	-90,0
Na-benzoát	5000	126,6	-96,1

3. táblázat: A meghatározott kristályosodási csúcshőmérsékletek (T_{cp}) és kristályosodási entalpiák (ΔH)



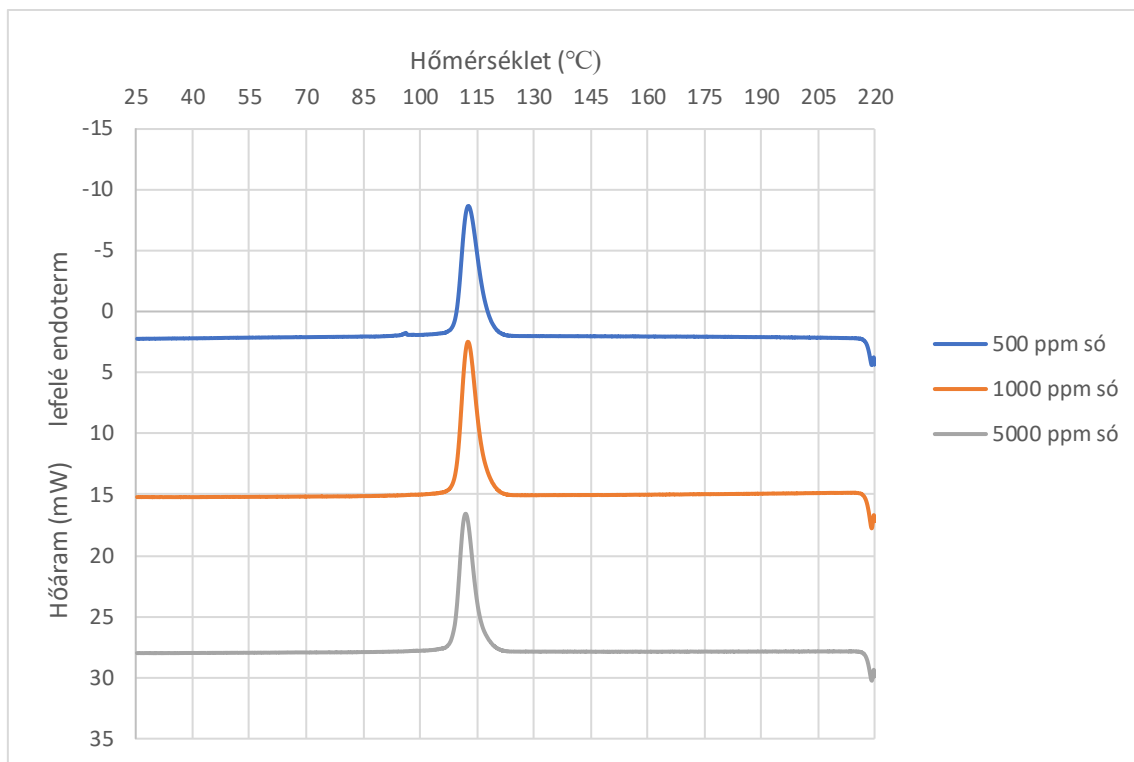
9. ábra: A tiszta polimer (H 649) kristályosodási görbéje

A tiszta polimer kristályosodási görbéje (**9. ábra**) a viszonyítási pontom, hiszen a gócképző hatású anyagok a kristályosodási csúcshőmérsékletet (T_{cp}) a magasabb hőmérsékletek felé tolják, a hatékonyságuk pedig T_{cp} -re gyakorolt hatásuk alapján számítható. A tiszta polimer kristályosodási csúcshőmérséklete **112,6 °C**-nak adódott.



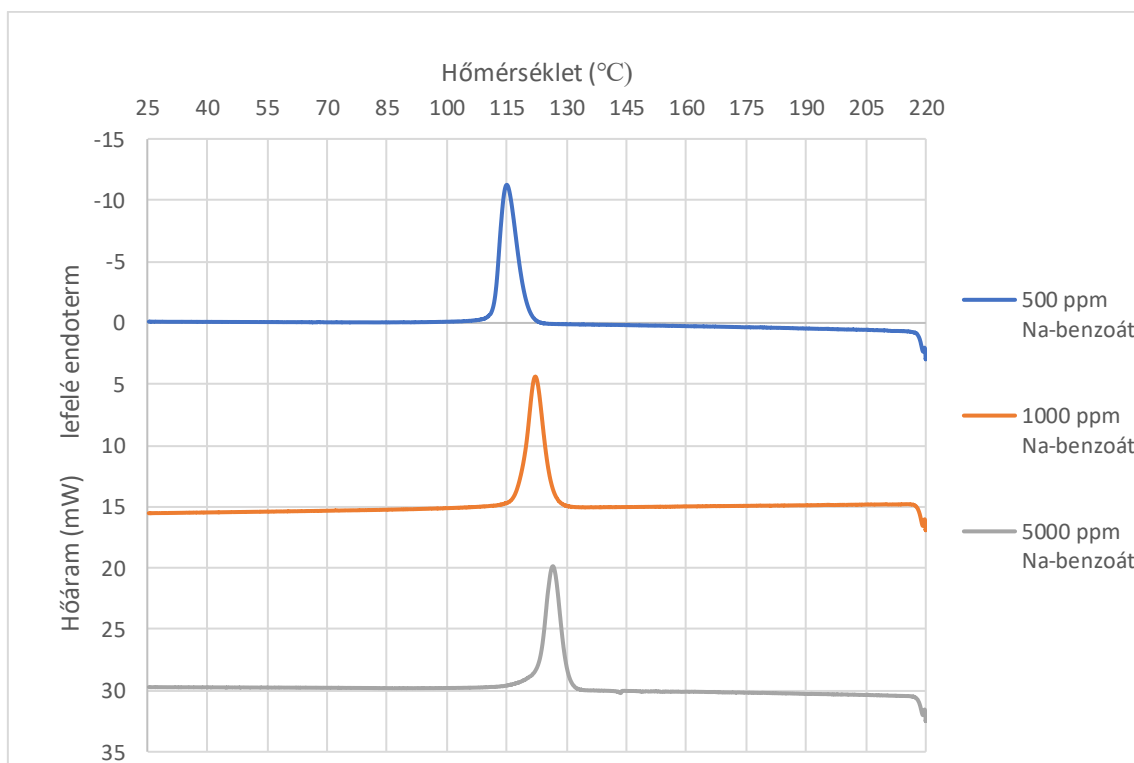
10. ábra: A porcukrot tartalmazó minták kristályosodási görbéi

A porcukrot tartalmazó minták kristályosodási görbéi láthatóak a **10. ábrán**. A tiszta polimer kristályosodási görbétől egyik minta estében sem figyelhető meg jelentős eltérés, a kristályosodási csúcshőmérséklet értékét a porcukor csak nagyon kis mértékben növelte meg, ami igen gyenge gócképző hatásra utal. Fontos megjegyezni azonban, hogy a cukor megfelelő ideig tartó melegítése során karamell képződik, amely már nem kristályos, hanem amorf szerkezettel rendelkezik. [31] Kísérletünkben nem tudtuk garantálni, hogy a polimer kristályosodása során a porcukor kristályos formában marad és nem amorf formában, karamellként jelenik meg a mintában, ezért előfordulhat, hogy az amorf forma hatását regisztráltuk, amelytől nem is várnánk gócképző hatást. Meg kell jegyezni, hogy a polimer elszíneződése csak minimális volt, így nagy mértékű karamellizálódás feltehetően nem játszódtott le.



11. ábra: A konyhasót tartalmazó minták kristályosodási görbéi

A konyhasót tartalmazó mintáknál sem figyelhető meg számottevő gócképző hatás, a **11. ábrán** látható görbék nem különböznek jelentős mértékben a tiszta polimer kristályosodási görbétől, valamint a kristályosodási csúcshőmérsékletekben sem figyelhető meg növekedés.

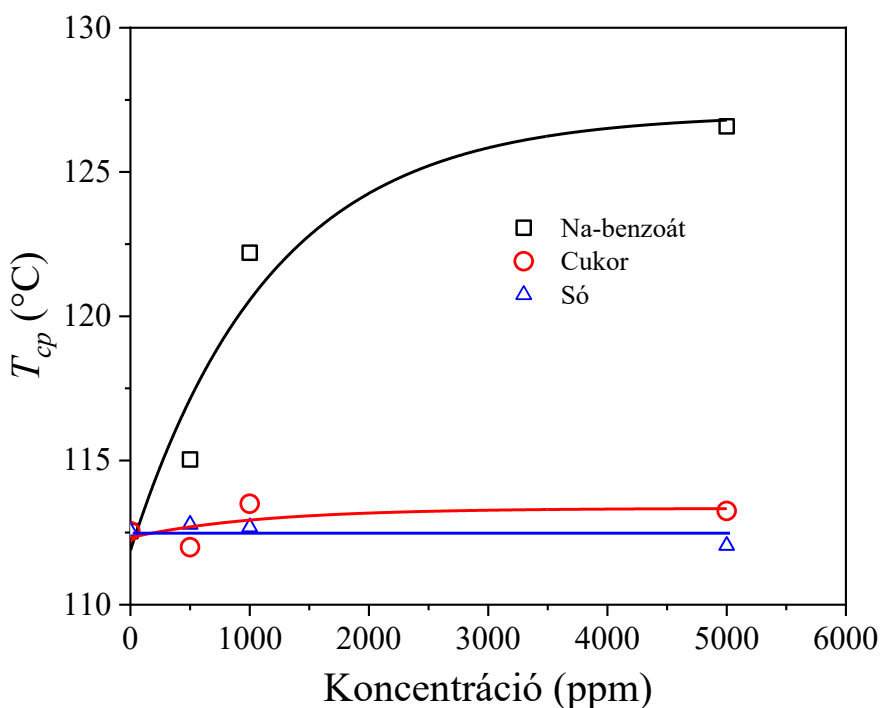


12. ábra: A nátrium-benzoátot tartalmazó minták kristályosodási görbéi

Nátrium-benzoátot a valós gyakorlatban is használnak gócképzőként polipropilénben, élelmiszeripari adalék lévén pedig a kristályszerkezetének is van hozzáférhető irodalma, ezért választottuk be a vizsgált anyagok közé. Ahogy a **12. ábrán** a görbe eltolódásából látható, már 500ppm-es koncentrációban is gócképzőként hatott a polimerben, mennyiségének növelése pedig a kristályosodási csúcshőmérséklet egyre magasabb hőmérsékletek felé való eltolódását okozta.

5.2. A bekevert gócképzők százalékos hatékonyságának meghatározása

Az anyagok gócképző hatékonyságát a kristályosodási csúcshőmérsékletre (T_{cp}) gyakorolt hatásuk alapján tudjuk meghatározni, méghozzá az adott gócképzővel elérhető legmagasabb kristályosodási csúcshőmérsékletre (T_{cp}^0) van szükségünk. Ennek meghatározásához ábrázoltam a **3. táblázatban** található kristályosodási csúcshőmérséklet – koncentráció párokat az egyes anyagok esetén, majd aszimptotikus görbét illesztettem az adatpontokra (**13. ábra**).



13. ábra: Az elérhető legmagasabb kristályosodási csúcshőmérséklet meghatározása

Annak érdekében, hogy az elérhető legmagasabb kristályosodási hőmérsékletet meghatározzam a rögzített T_{cp} értékekre egy exponenciális függvényt illesztettem, melynek egyenlete:

$$T_{cp} = T_{cp}^{\infty} - A_1 \cdot (A_2)^c \quad (2)$$

ahol T_{cp}^{∞} a gócképző hatékonyságának határértéke, A_1 és A_2 iteratív paraméterek, valamint C a gócképző koncentrációja ppm mértékegységben. Az egyenlet illesztésekor a T_{cp}^{∞} paramétert is iterációval határozzuk meg. Az egyes gócképzők esetében meghatározott határértékek a **4. táblázatban** láthatók.

Gócképző	T_{cp}^{∞} (°C)
Na-benzoát	127,0
Porcukor	113,3
Só	112,5

4. táblázat: Az egyes gócképzők esetén meghatározott T_{cp}^{∞} értékek

Jól látható, hogy a nátrium-benzoátnak a várakozásunkkal megegyezően van gócképző hatása, de sem a porcukornak, sem pedig a sónak nincs. A gócképzők százalékos hatékonyságát ezen adatokat felhasználva az alábbi képlet alapján határozhatjuk meg [18]:

$$NAE(\%) = \frac{T_{cp}^{\infty} - T_{c0}}{T_{cmax} - T_{c0}} * 100\% \quad (3)$$

ahol NAE a gócképző hatékonysága százalékos formában, T_{cmax} a sajátgócos minta kristályosodása során mért kristályosodási csúcshőmérséklet [°C], T_{c0} a gócképző nélküli, egyszerű homogén kristályosodás során mért kristályosodási csúcshőmérséklet [°C], T_{cp}^0 pedig az adott gócképzővel elérhető maximális kristályosodási csúcshőmérséklet [°C].

A sajátgócot tartalmazó minta kristályosodási csúcshőmérsékletét egy a tanszéken mért korábbi szakdolgozat eredményét felhasználva [32] 141,0 °C-nak vettem. A gócképző nélküli, homogén kristályosodás során mért csúcshőmérsékletet a **3. táblázatból** olvashatjuk ki, ennek általam mért értéke 112,6 °C.

Az NAE számolása a 3. egyenlet alapján a nátrium-benzoát esetében:

$$NAE(\%) = \frac{127,0^{\circ}\text{C} - 112,6^{\circ}\text{C}}{141,0^{\circ}\text{C} - 112,6^{\circ}\text{C}} * 100 = 50,70 \% \approx 51 \% \quad (4)$$

A vizsgált anyagok százalékos hatékonysága tehát a következőképpen alakul (**5. táblázat**):

Gócképző	NAE (%)
Nátrium-benzoát	51
Porcukor	3
Só	1

5. táblázat: A gócképzők számolt százalékos hatékonysága

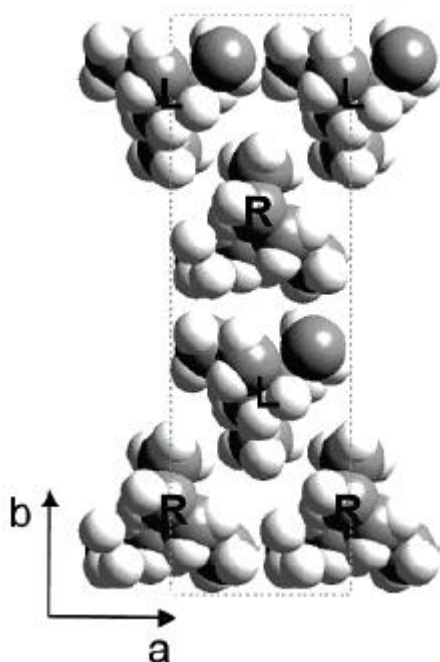
A kísérlethez igyekeztünk olyan anyagokat választani, amiknek feltehetően változatos a gócképző hatékonysága a polipropilénben, hogy kis és nagy hatékonysághoz tartozó mérési pontjaink is legyenek. A nátrium-benzoát egy a tanszéken és az iparban is alkalmazott gócképző, [14] így a kapott 51%-os hatékonysága nem meglepő számunkra.

A porcukrot és szőlőcukrot azért választottuk modell anyagoknak, mert molekulaszerkezetüket tekintve hasonlítanak a szorbitra, amelynek származékai a Millad gócképzőcsalád jó hatékonyságú tagjai. A kapott eredményekből azonban az látszik, hogy a porcukor és a szőlőcukor is csak minimális gócképző hatással rendelkezik.

A só egyáltalán nem bizonyult gócképzőnek a polipropilénben.

5.3. A vizsgált anyagok szerkezeti illeszkedésének meghatározása

A vizsgált anyagok és az α -iPP szerkezetének illeszkedését az elemi celláik szerkezete és méretei alapján határozzuk meg. Az α -iPP elemi cella szerkezete a **14. ábrán**, elemi cellájának méretei pedig a **6. táblázatban** láthatóak.



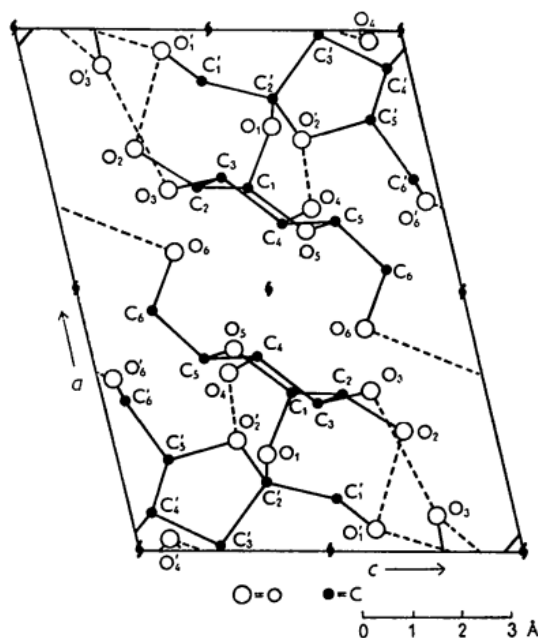
14.ábra: Az α -iPP elemi cellájának szerkezete a lánc tengelyek irányából ábrázolva [20]

a	6,65 Å
b	20,96 Å
c	6,50 Å
β	99,3°

5. táblázat: Az α -iPP elemi cellájának paraméterei [33]

Jól látható, hogy az elemi cellát hat párhuzamos lánc építi fel, és lehetőség szerint ezeknek kell illeszkedniük a gócképző elemi kristályméreteihez. Az illeszkedő lapkaméretnek elméletének alapvető feltétele, hogy a polimer láncok a nedvesítés következtében a gócképző felületére hosszirányban feküdjenek rá. Ha alaposan megvizsgáljuk a **14. ábrát**, akkor az egyértelmű, hogy erre csak a PP *a* és *b* oldalain, illetve az *ab* oldalak által meghatározott sík átlóján van lehetőség. Ennek következtében tehát ezeket a méreteket kell viszonyítanunk a gócképző kristályfrontjainak megfelelő méreteihez. Amennyiben megtaláljuk a legjobb egyezést a felületek között utána a felületre fekvő polimer molekulának az elemi cella magasságával is meg kell egyezniük, hogy a rendezett szerkezet hasonló periódusban ismétlődjön, és a felületre fekvő polimer molekulák a kritikus göcméretnél nagyobb méreteken felvegyék a kristályszerkezetükkel azonos felépítést. A következőkben tehát az egyes gócképzők illeszkedését vizsgáljuk.

A szacharóz elemi cellájának ábrája a **15. ábrán**, az elemi cella paraméterek a **7. táblázatban** láthatóak.



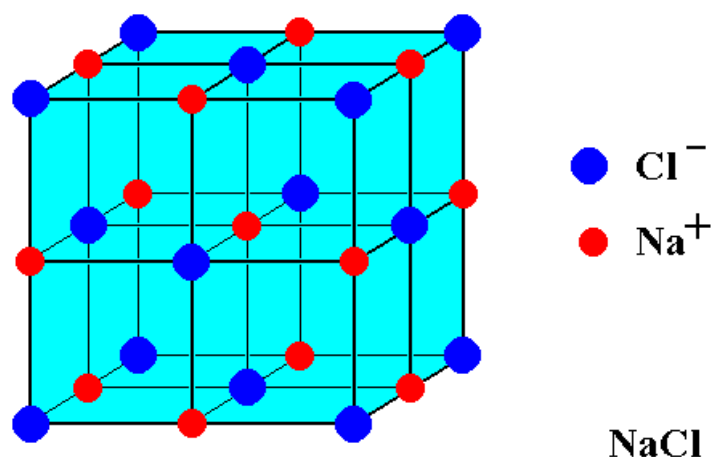
15. ábra: A szacharóz elemi cellájának ábrája [34]

a	10,89 Å
b	8,69 Å
c	7,77 Å
β	103°

7. táblázat: A szacharóz elemi cellájának paraméterei [34]

Jól látható, hogy a cukor kristálytanilag nem illeszkedik a PP elemi cellájához, amit az is alátámaszt, hogy nem tapasztaltunk gócképző hatást cukor jelenlétében. A legjobb illeszkedést akkor kapjuk, ha a PP elemi cellájának a oldalát a cukor elemi cellájának c oldalához illesztjük, de az eltérés ebben az esetben is **1,12 Å**. Amennyiben PP láncok fekszenek a cukor ab kristályfelületén akkor a PP kristály c élét kell megfeleltetnünk a cukor b kristályélének, de ebben az esetben is az eltérés **2,19 Å**, ami ugyancsak nagy különbségnek számít így szintén kedvezőtlen gócképzés szempontjából. Ennek következtében a cukor esetén is jól magyarázható a minimális gócképző hatás.

A nátrium-klorid izodezmikus, köbös kristályrácsban kristályosodik, elemi cellájának szerkezete a **16. ábrán**, paraméterei a **8. táblázatban** láthatóak.



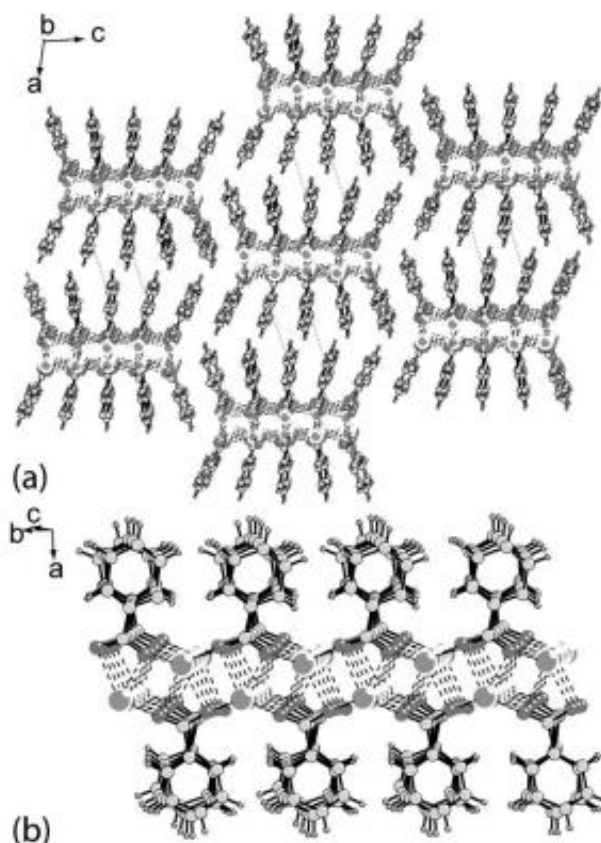
16. ábra: A nátrium-klorid elemi cellájának ábrája

$a=b=c$	5,64 Å
$\alpha=\beta=\gamma$	90°

8. táblázat: Az nátrium-klorid elemi cellájának paraméterei [35]

A nátrium-klorid esetében sem találunk olyan kristálytani élt, mely jól illeszkedne a PP elemi cellájához. A legjobb egyezést akkor kapjuk, ha szintén a PP a élét illesztjük a só kristályok izodezmikus éléhez, és így **1,01 Å** nagyságú eltérést mutathatunk ki. A magassággal sincs megfelelő egyezés, mert a két hossz különbsége **0,86 Å**, így könnyen magyarázható az, hogy a só jelenlétében sem tapasztaltunk gócképző hatást.

A nátrium-benzoát kristályszerkezetében a molekulák elrendeződését a **17. ábra** szemlélteti, elemi cellájának paraméterei pedig a **9. táblázatban** láthatóak.



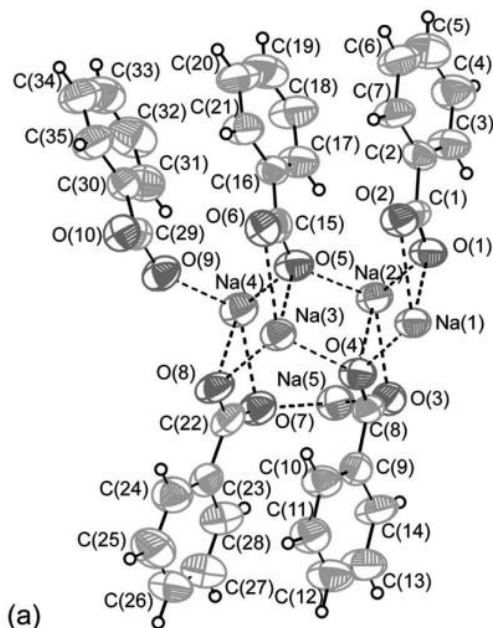
17. ábra: A molekulák elrendeződése a nátrium-benzoát kristályrácsában [36]

a	15,11 Å
b	6,40 Å
c	34,48 Å
β	100,18°

9. táblázat: A nátrium-benzoát elemi cellájának paraméterei [36]

A nátrium-benzoát esetében a szimmetria és az illeszkedés meghatározása igen nehézkes, mert a kristályba láncszerűen beépülő nátrium-benzoát molekulák száma nem állandó, hanem változhat. Ennek ellenére a nátrium-benzoát kristályszerkezete olyan méretbeli mintákat mutat, mely igazolhatja a PP-ben megfigyelt gócképző hatást. A legjobb illeszkedést úgy kaphatjuk, ha a PP láncokat a nátrium-benzoát *bc* kristálysíkjára fektetjük. Itt alapvetően két lehetséges esetet különböztethetünk meg. Amennyiben a PP láncok a *b* éllel párhuzamosan fekszenek fel a nátrium-benzoát *bc* kristálylapjára, akkor a PP kristály *c* éle (vagyis a láncokkal párhuzamos magassága) szinte tökéletes egyezést mutat, ami 0,095 Å. Ebben az esetben azonban az egymás mögött elhelyezkedő benzoát gyűrűkre merőlegesen fekszenek a PP láncok. A nátrium-benzoát ismétlődési méretei a PP *ab* lapjának átlójával mutatnak egyezést, mert a benzolgyűrűk távolsága 4,01 Å, a vastagsága pedig 8,82 Å. Ezek a méretek abból adódnak, hogy a 34,48 Å

valójában 3 gyűrűnek és köztük két alkalommal található 4,01 Å távolságnak felel meg (**18. ábra**). Így számolva két gyűrű és a köztük lévő távolság közelít a PP *ab* lapjának átlójához, de az eltérés igen nagy, pontosan 0,33 Å.



18. ábra: A nátrium-benzoát elemi cellájának rajza [36]

A másik lehetőség miszerint a PP láncok a Na-benzoát *c* élével párhuzamosak és a *b* élre merőlegesek. Ilyenkor a PP kristály *c* élének (6,5 Å) kétszerese közel megfelel a nátrium-benzoát *c* élének ismétlődési méretével, ami egy benzolgyűrű (8,82 Å) plusz a két gyűrű közötti távolság (4,01) Å, azaz 12,83 Å. Az eltérés tehát **0,17 Å** mindössze. Ebben az esetben a PP kristályok *a* éle illeszkedik a Na-benzoát *b* élével ahol az eltérés **0,25 Å**, ami szintén nem nagy különbség. Véleményem szerint ez nevezhető jobb egyezésnek, így a számításokhoz ez utóbbit fogom használni.

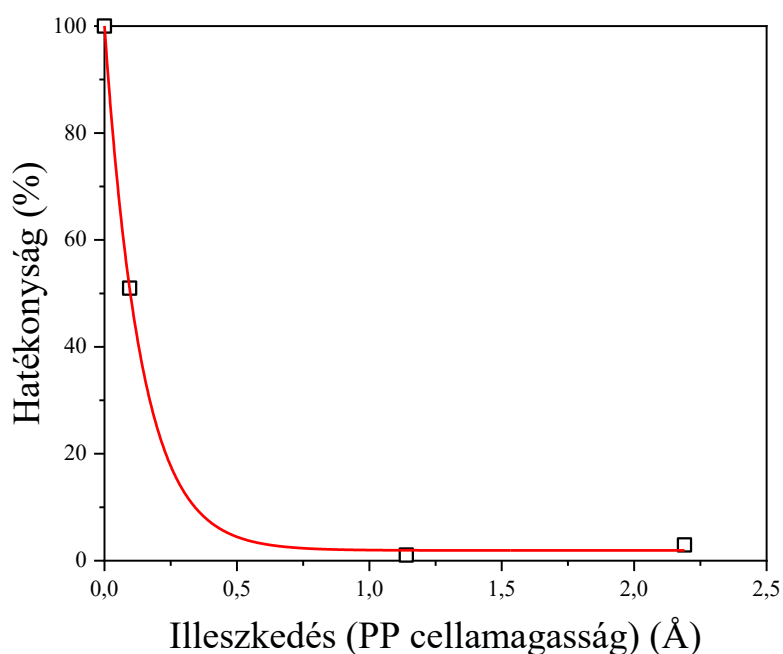
A számított eltéréseket a **10. táblázatban** foglaltam össze.

Gócképző	A cellamagasságbeli eltérések [Å]	Hosszú, vagy rövid oldali illeszkedéstől való eltérés [Å]
Nátrium-benzoát	0,17	0,25
Porcukor	2,19	1,12
Só	0,86	1,01

10. táblázat: Az illeszkedéstől való eltérések számolt értékei

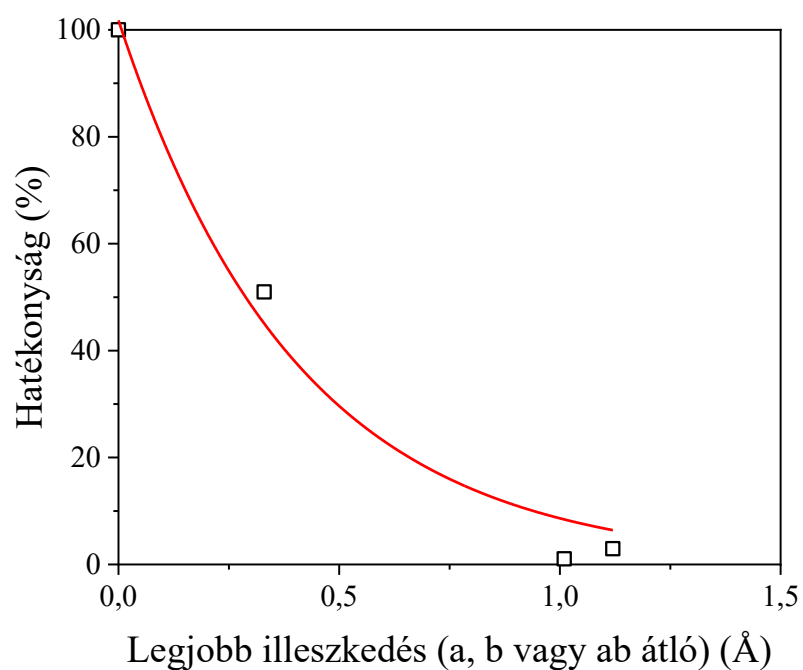
5.4. Az illeszkedések minősítése

Az illeszkedések minősítéséhez ábrázoltam az anyagok számított százalékos hatékonyságát a cellamagasságbeli illeszkedésének eltérése (**19. ábra**), majd a hosszú vagy rövid oldali illeszkedésének eltéréseinek függvényében (**20. ábra**), az adatokra pedig exponenciális görbét illesztettem. Az elmélet alapján a sajátgócos minta 100%-os hatékonysággal rendelkezik, esetében az illeszkedések eltérése mindenhol zérus, ezt a pontot is belevettem az ábrázolásba.



19. ábra: A számított százalékos hatékonyság a cellamagasságbeli illeszkedés eltéréseinek függvényében (A görbe illesztési jósfoka: R^2 0,99)

A görbén jól látható, hogy a hatékonyság meredeken romlik az illeszkedés romlásával, ahogy azt az eredeti illeszkedő lapkaméreték elmélete is sejteti, tehát az itt kapott eredmények jó összhangban vannak a várakozásainkkal. Meg kell jegyezni, hogy a választott modell anyagok sajnos nem szerencsések abból a szempontból, hogy csak egy olyan adalékot vizsgáltam melynek van gócképző hatása. Ennek következtében csak egy pont van a 100 % és 0 % hatékonyság között, ami bizonytalanná teszi a modellezést, ezért az itt bemutatott eredmények alkalmasak az elmélet igazolására, de pontos modellezésre valószínűleg még nem használhatók. A **19. ábrán** bemutatott eredmények azt is valószínűsítik, hogy az illeszkedés romlásával exponenciálisan csökken a hatékonyság, de ennek igazolására még számos eltérő hatékonyságú potenciális gócképző minősítése szükséges.



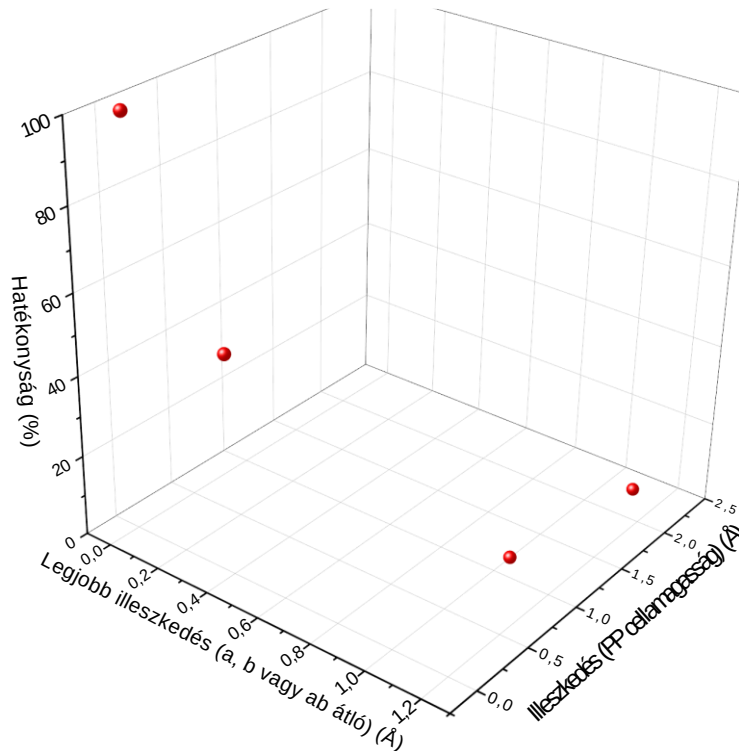
20. ábra: A számított százalékos hatékonyság a hosszabb, rövidebb oldal, vagy ab átló illeszkedési eltéréseinek függvényében (A görbe illesztési jósfoka: R^2 0,97)

Az illesztett görbék egyenlete:

$$H = H_0 + A_3 e^{-\frac{I}{A_4}} \quad (5)$$

Ahol H a hatékonyság (%-ban), H_0 a végtelen nagy eltérésnél vett hatékonyság, ami azonosan egyenlő 0-val ($H_0=0$), I az adott oldalon vett illeszkedés eltérése (Å), A_3 és A_4 pedig iteratív paraméterek.

A hatékonyságot a két oldal eltéréseinek függvényében egyszerre ábrázolva az alábbi 3D-s diagramot kapjuk (**21. ábra**).



21. ábra: A hatékonyság mindkét oldalhoz vett illeszkedés eltérésének függvényében egyszerre ábrázolva

Az ábrák alapján megállapítható, hogy bármely oldali illeszkedés romlásával a hatékonyság csökken. A két meghatározott oldallal való illeszkedések eltérése azonban független paraméterek, így a hatékonyságot mindkét paraméter függvényében egyszerre ábrázolva a kapott pontok nem egy görbére, hanem a **21. ábrán** látható pontok által meghatározott felületre esnek.

A **19.** és **20. ábrán** látható illesztett exponenciális görbék jósfoka megfelelően közel esik 1-hez, így jelen adatpontjainkra az összefüggés megbízhatónak tekinthető, a teljes hatékonyság tartomány több pontjának felvételével azonban pontosítani kell majd a további kutatások során, ahogy azt korábban hangsúlyoztam. A két független változónak hatását többszörös regresszióval lehet kezelni, így kihasználva azt hogy a hatékonyság exponenciálisan függ az illeszkedéstől, az egyes illeszkedések hatása linearizálható logaritmálással. Így az egyszerűbb többszörös lineáris regressziós analízissel könnyedén meghatározható az egyes paraméterek súlya.

5.5. Lineáris többszörös regressziós analízis

Ahhoz, hogy a két független (a meghatározott két oldallal való illeszkedések eltérése) és a függő változónk (százalékos hatékonyság) közötti kapcsolatot egy összefüggéssel adhassuk meg,

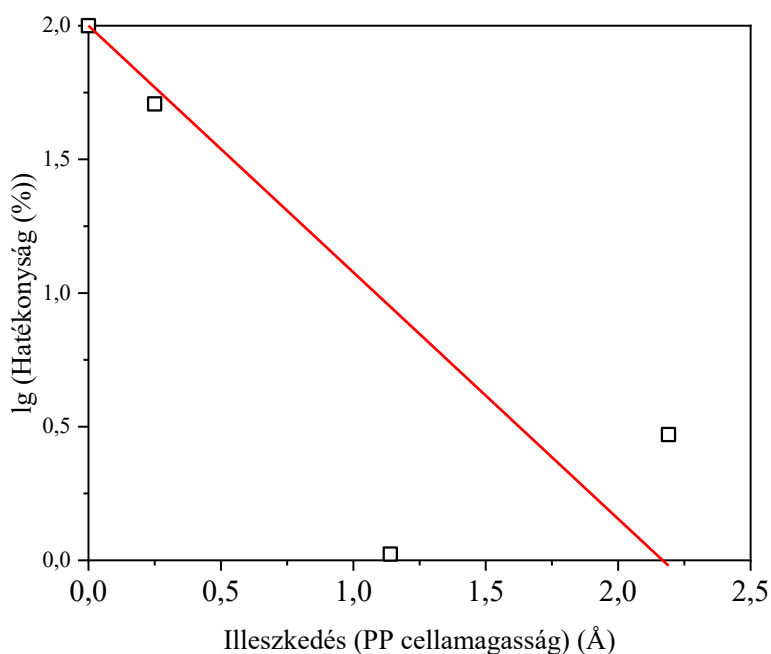
többszörös lineáris regressziót alkalmazunk. Ennek használatához azonban az 5.7. pontban megadott exponenciális függvények linearizálására van szükség, ahogy azt már kifejtettem.

A linearizálás után az összefüggésünk általános alakja az alábbi módon írható le:

$$\lg H = \lg H_{\infty} \mp A_5 I_{h,r} \mp A_6 I_c \quad (6)$$

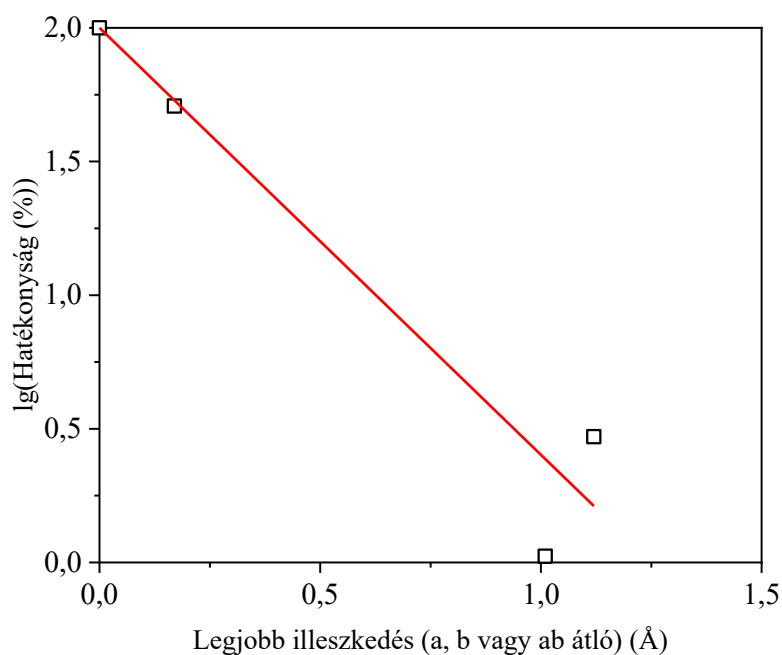
H_{∞} a tökéletes egyezés hatékonysága, azaz 100 %, vagyis logaritmálva az egyenletben 2 értékét veszi fel. $I_{h,r}$ és I_c a hosszú és rövid oldalak illetve a cellamagasság egyezésének mérőszáma, ami a PP hasonló kristálytani méreteitől számított eltérést jelenti (Å-ben). A_5 és A_6 pedig iteratív paraméterek, a többszörös lineáris regresszió eredményei.

A hatékonyság logaritmusát ábrázolva az illeszkedések eltérésének függvényében, majd a fent meghatározott alakú egyenest illesztve a pontokra a **22.** és **23. ábrán** látható diagramokat kapjuk.



22. ábra: A százalékos hatékonyság logaritmusa a rövid oldali illeszkedés függvényében

(Az illesztés jósfoka $R^2 = 0,84$)



23. ábra: A százalékos hatékonyság logaritmusa a hosszú oldali illeszkedés függvényében
(Az illesztés jóságfoka $R^2 = 0,96$)

Az Origin szoftver segítségével elvégezve a többszörös lineáris regressziót, megkapjuk az A_5 és A_6 iteratív paramétereket.

A végső egyenlet ennek megfelelően

$$\lg H = \lg H_{\infty} \mp 0,575I_c - 2,516I_{r,h} \quad (7)$$

(A többszörös lineáris regresszió illesztési jóságfoka (R^2) 0,998)

Az összefüggésünk alapján a rövid és hosszú oldali illeszkedés kisebb súllyal befolyásolja a hatékonyságot a cellamagasság illeszkedésénél, ez azonban több mérési pont felvételével természetesen változni fog még a további kutatások során.

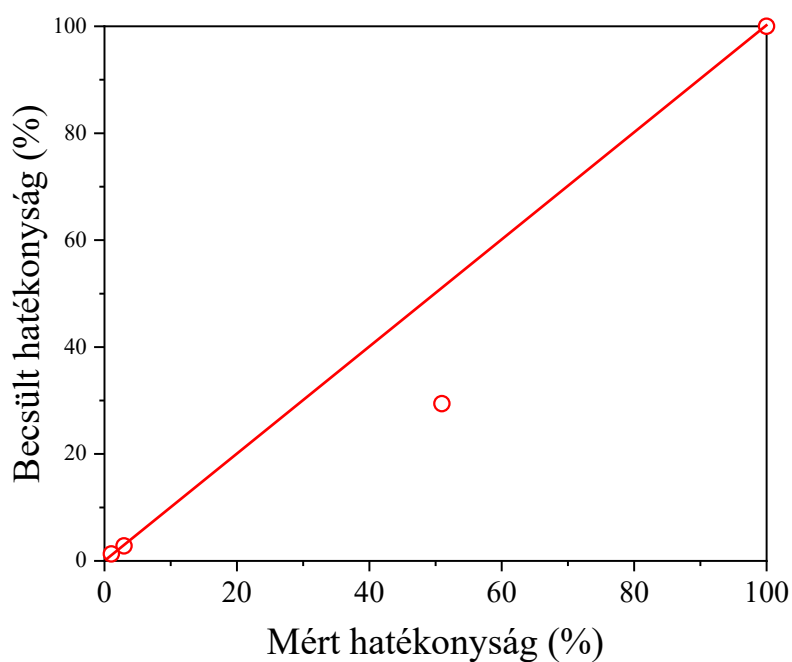
5.6. Predikció

A kapott egyenlettel a gócképzők százalékos hatékonysága számolható. A vizsgált anyagok ez alapján becsült hatékonyságait a **11. táblázatban** foglalom össze.

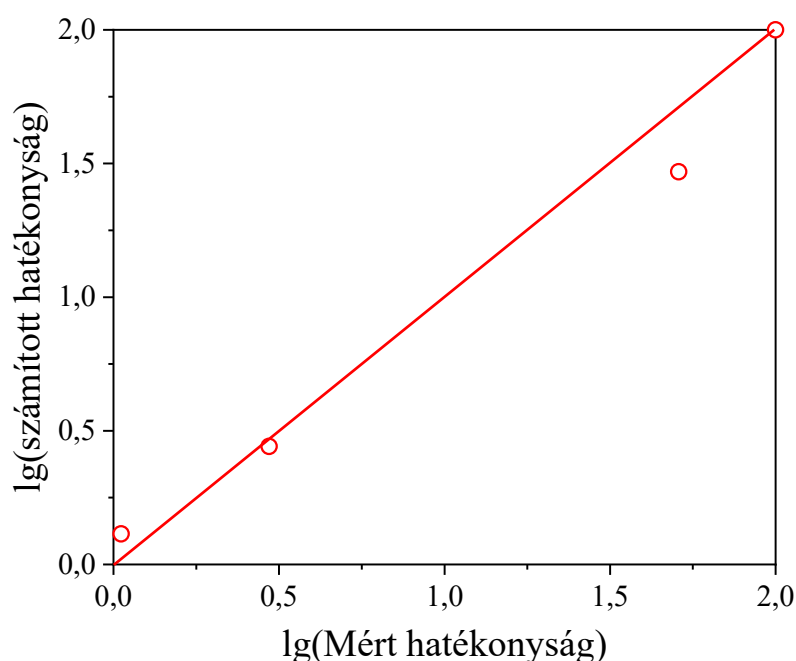
Gócképző	Becsült hatékonyság (%)
Na-benzoát	29
Porcukor	3
Só	1

11. táblázat: A vizsgált anyagok becsült hatékonysága

Ezeket a becsült hatékonyság értékeket és az elérhető maximális kristályosodási hőmérsékletekből számolt (NAE%) értékeket (**24. ábra**), majd a kettő logaritmusát egymás függvényében ábrázolva (**25. ábra**) az alábbi ábrákat kapjuk.



24. ábra: A becsült hatékonyság és a mért hatékonyság egymás függvényében ábrázolva



25. ábra: A becsült hatékonyság és a mért hatékonyság logaritmusai egymás függvényében ábrázolva

Látható, hogy a pontok az 1 meredekségű segédvonalra való illeszkedése meglehetősen jó, a becsült hatékonyságok közel esnek a mért értékekhez. Fontos azonban megjegyezni, hogy a hatékony gócképző tartományban még bizonytalan a becslés, amit több gócképző hatású anyag vizsgálatával pontosíthatunk. A Thierry féle százalékos gócképző hatékonyság skála jól láthatóan nagyon érzékenyen mutatja a hatékonyságbeli különbségeket, így ennek pontos becslése sokkal több adatot igényel. Ennek ellenére a jelen durva becslés esetén is a jósolt 29 %-os hatékonyság esetén a maximálisan elérhető T_{cp} érték a 3. egyenlet átrendezésével visszaszámolva 121 °C lenne és egyértelműen igazolná a nátrium-benzoát gócképző hatását. Természetesen több adaton alapuló modell esetén a becslés pontosabb lenne, és jobban illeszkedne a kísérletileg meghatározott 127 °C-hoz.

6. Konklúzió

Jelen dolgozatomban célja az illeszkedő lapkaméret elmélet igazolása és a gócképző hatékonyság becsléséhez használható összefüggés megállapítása volt. Ehhez ismert kristályszerkezetű modell anyagokat kevertem polipropilén mátrixba és differenciális pásztázó kalorimetriás mérésekkel meghatároztam a minták kristályosodási csúcshőmérsékletét. Ezeket az értékeket ezután a koncentráció függvényében ábrázoltam és aszimptotikus görbét illesztettem rájuk, amelyből az adott gócképzővel elérhető maximális kristályosodási csúcshőmérsékletet kaptam meg. A kapott hőmérsékleteket a Thierry és munkatársai által meghatározott [18] összefüggésbe behelyettesítve kiszámoltam a gócképzők százalékos hatékonyságát, amit a szerkezeti illeszkedések meghatározott eltéréseinek függvényében ábrázolva a pontok egy exponenciálisan csökkenő görbét írnak le.

Mivel a meghatározott hosszabb vagy rövidebb oldaltól és a cella magasságától számított illeszkedésbeli eltérések egymástól független paraméterek, de mindkettő befolyásolja a hatékonyságot, az exponenciális függvény logaritmálása után többszörös lineáris regressziót alkalmazva jutottam a végső összefüggéshez, mely alapján a gócképzők hatékonysága az illeszkedések eltérésének ismeretében becsülhető. Ez alapján meghatároztam a vizsgált gócképzők becsült hatékonyságát is, majd megbecsültem a nátrium-benzoát gócképző jelenlétében elérhető maximális kristályosodási csúcshőmérsékletet, ami igazolta a gócképző hatékony működését.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a gócképzők hatékonysága tervezhető az elemi kristálygeometria alapján, de a pontos előrejelzéshez még sok potenciális ismert kristályszerkezetű adalékot kell megvizsgálni és a modellt pontosítani.

Irodalomjegyzék

- [1] Pukánszky Béla, Móczó János (2011) *Műanyagok*, Typotex kiadó.
- [2] Moore, E. P., *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Hanser-Gardner Publications: Cincinnati (1996)
- [3] Young, R. J. – Bowden, P. B. (1973): The structure of high-density polyethylene with a single-crystal texture. *Journal of Materials Science* 8(8): 1177–1184. <https://doi.org/10.1007/BF00632770>
- [4] Padden, F. J., Keith, H. D., *Spherulitic Crystallization in Polypropylene*, J. Appl. Phys. **30**. 1479-1484 (1959)
- [5] Brückner, S., Meille, S. V., Petraccone, V., Pirozzi, B., *Polymorphism in Isotactic Polypropylene*, Prog. Polym. Sci. **16**. 361-404 (1991)
- [6] Wunderlich, B., *Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Academic Press, London (1979) Vol. 2
- [7] Nitta, K. H., Takayanagi, M., *Role of Tie Molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene*, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **37**. 357-368 (1999)
- [8] Varga, J., Karger-Kocsis, J., *Rules of Supramolecular Structure Formation in Sheared Isotactic Polypropylene Melts*, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **34**. 657-670 (1996)
- [9] Varga, J., *Characteristics of Cylindritic Crystallization of Polypropylene*, Angew. Makromol. Chem. **112**. 191-203 (1983)
- [10] Hata, T., Ohsaka, K., Yamada, T., Nakamae, K., Shibata, N., Matsumoto, T., *Transcrystalline Region of Polypropylene - Its Formation, Structure and Mechanical-Properties*, J. Adhes. **45**. 125-135 (1994)
- [11] Monks, A. W., White, H. M., Bassett, D. C., *On shish-kebab morphologies in crystalline polymers*, Polymer **37**. 5933-5936 (1996)
- [12] High temperature] Varga, J., Ehrenstein, G. W., *High-Temperature Hedritic Crystallization of the Beta-Modification of Isotactic Polypropylene*, Colloid Polym. Sci. **275**. 511-519 (1997)
- [13] Varga, J., *Beta-Modification of Isotactic Polypropylene: Preparation, Structure, Processing, Properties, and Application*, J. Macromol. Sci.-Phys. **B41**. 1121-1171 (2002)
- [14] Horváth, F., Molnár, J., Menyhárd, A., Polypropylene Nucleation, in Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites, Karger-Kocsis, J., Bárány, T. (eds.), Springer International Publishing: Cham, Switzerland pp.121-184. (2019)
- [15] Beck, H. N., *Heterogeneous Nucleating Agents for Polypropylene Crystallization*, J. Appl. Polym. Sci. **11**. 673-685 (1967)

- [16] Rishina, L. A., Galashina, N. M., Nedorezova, P. M., Klyamkina, A. N., Aladyshev, A. M., Tsvetkova, V. I., Kleiner, V. I., *Homo- and Copolymerization of Vinylcyclohexane with Alpha-olefins in the Presence of Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Systems*, Polym. Sci. Ser. A **48**. 18-25 (2006)
- [17] Menyhárd, A., Varga, J., *Structure and Properties of iPP/PVDF Blends*, Plastics and Rubber **39**. 251 (2002)
- [18] Thierry, A., Fillon, B., Straupé, C., Lotz, B., & Wittmann, J. C. (n.d.). *Polymer nucleating agents: Efficiency scale and impact of physical gelation*. In *Solidification Processes in Polymers* (pp. 28–31). Steinkopff. <https://doi.org/10.1007/BFb0115569>
- [19] Binsbergen FL (1973) *Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins. III. Theory and mechanism*. J Polym Sci: Polym Phys Ed 11(1):117–135. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.180110112>
- [20] Alcazar, D., Ruan, J., Thierry, A., & Lotz, B. (2006). Structural matching between the polymeric nucleating agent isotactic poly(vinylcyclohexane) and isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 39(8). <https://doi.org/10.1021/ma052651r>
- [21] Nishikawa, Y., Murakami, S., Kohjiya, S., & Kawaguchi, A. (1996). Dynamical Observation of Structural Transition of Polymers Using an X-ray Diffraction System with Imaging Plates. 1. Reversible Helix/Helix Transformation of Poly(vinylcyclohexane). *Macromolecules*, 29(17), 5558–5566. <https://doi.org/10.1021/ma951789e>
- [22] NATTA, G., CORRADINI, P., & CESARI, M. (1967). *CRYSTALLINE STRUCTURE OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE*. In *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations* (p. 178). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4831-9883-5.50028-3>
- [23] Padden, F., J., Keith, H., D., *Spherulitic Crystallization in Polypropylene*, J. Appl. Phys. **30**. 1479-1484 (1959)
- [24] Phillips, P., J., Mezghani, K., Polypropylene, *Isotactic (Polymorphism)*, in *The Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamon, J., C. (ed.), CRC Press: Boca Raton. FL Vol. 9, pp.6637-6649. (1996)
- [25] Lotz, B., *A New ϵ Crystal Modification Found in Stereodeficient Isotactic Polypropylene Samples*, *Macromolecules* **47**. 7612-7624 (2014)
- [26] Varga J, Mudra I, Ehrenstein GW (1999) *Highly active thermally stable beta-nucleating agents for isotactic polypropylene*. J Appl Polym Sci 74(10):2357–2368. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991205\)74:10%3c2357::AID-APP3%3e3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991205)74:10%3c2357::AID-APP3%3e3.0.CO;2-2)
- [27] Fairgrieve, S., *Nucleating Agents*, Rapra Review Reports **16**. 1-132 (2005)
- [28] MOL Petrochemicals Co. Ltd., ‘TIPPLEN H 649 FH’, *59_tds_hu.pdf* (molgroupchemicals.com).
- [29] Yudkin, J., Edelman, J., Hough, L., *Sugar - Chemical, Biological and Nutritional Aspects of Sucrose*. The Butterworth Group (1973). ISBN 0-408-70172-2

- [30] Haynes, W.M. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 94th Edition. CRC Press LLC, Boca Raton: FL 2013-2014, p. 4-89
- [31] Jiang, B. – Liu, Y. – Bhandari, B. – Zhou, W. (2008): *Impact of Caramelization on the Glass Transition Temperature of Several Caramelized Sugars. Part I: Chemical Analyses*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 56(13): 5138–5147. <https://doi.org/10.1021/jf703791e>
- [32] Bartha Vivien, Bsc szakdolgozat 2023
- [33] NATTA, G., CORRADINI, P., & CESARI, M. (1967). *CRYSTALLINE STRUCTURE OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE*. In *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations* (p. 178). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4831-9883-5.50028-3>
- [34] Beevers, C. A., McDonald, T. R. R., Robertson, J. H., & Stern, F. (1952). *The crystal structure of sucrose*. Acta Crystallographica, 5(5), 689–690. <https://doi.org/10.1107/S0365110X52001908>
- [35] Chiang, Birnie and Kingery, "Physical Ceramics," Wiley (1997)
- [36] Butterhof, C., Martin, T., Milius, W., & Breu, J. (2013). *Microphase Separation with Small Amphiphilic Molecules: Crystal Structure of Preservatives Sodium Benzoate (E 211) and Potassium Benzoate (E 212)*. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 639(15), 2816–2821. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300436>