

Alumínium-oxid alapú biodegradábilis kompozitok

Anyagtudomány MSc diplomamunka

Kórádi Zoltán

Témavezető:

Dr. Sinkó Katalin

ELTE TTK

Kémia Intézet, Analitikai Kémiai Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Budapest, 2018

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Sinkó Katalinnak a diplomamunkám során nyújtott sok-sok szakmai tanácsért, segítségért és türelemért, valamint a vegyszerek, laborszerek és mérési lehetőségek biztosításáért.

Köszönettel tartozom továbbá Dr. Zrínyi Miklósnak, Molnár Kristófnak, Juriga Dávidnak és Sipos Evelinnek a SOTE-n végzett spinning kísérletek és rugalmasságmérések biztosításáért, valamint a mérések során nyújtott szakmai segítségért. Köszönöm Turzó-András Emesének a hővezetőképesség mérések kivitelezését, Varga Gábornak és Vida Ádámnak a SEM felvételek készítését és Dr. Tarczay Györgynek az FTIR berendezéshez való hozzáférést.

Nem utolsó sorban szeretném megköszönni Ádám Péternek és Ullmann Kristófnak a labormunka során nyújtott rengeteg segítséget és baráti támogatást, valamint családomnak és többi barátomnak a biztatást és a sok türelmet.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi összefoglalás.....	5
2.1. Alumínium-oxid kompozitok	5
2.2. Biodegradábilis polimerek és kompozitok	6
3. Célkitűzések	9
4. Kísérleti munka	10
4.1. Felhasznált anyagok	10
4.2. A vizsgálati módszerek ismertetése.....	10
4.2.1. Termoanalitika	10
4.2.2. Infravörös spektroszkópia	11
4.2.3. Rugalmassági modulusz mérése.....	11
4.2.4. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek.....	13
4.2.5. Hővezetőképesség mérése.....	14
5. Szintézisek, kísérleti eredmények	16
5.1. Előállítási technikák	16
5.1.1. Porózus alumínium-oxid kriogél előállítása szol-gél szintézissel.....	16
5.1.2. Szálhúzási technikák	18
5.2. Szintézisek.....	19
5.2.1. Kompozit minták általános előállítása	19
5.2.2. Hidroxietil-cellulóz kompozitok	20
5.2.3. Cellulóz szálerősítéses kompozitok	21
5.3. Eredmények	23
5.3.1. Cellulóz szálak előállítása spinning módszerrel.....	23
5.3.2. Cellulóz szálak beágyazása alumínium-prekursor előkondenzáltatott vizes oldatába	24

5.3.3. Alumínium-oxid kriogél – cellulóz kompozitok.....	25
6. Diplomamunka összefoglaló	35
7. Irodalomjegyzék.....	37

1. Bevezetés

A nagy fajlagos felületű, porózus alumínium-oxid rendszerek hőszigetelő, katalitikus és szűrési célú felhasználását kiemelt érdeklődés övezi magas termikus stabilitásuk és jó mechanikai tulajdonságaik miatt [1]. A kutatócsoportunk által korábban kifejlesztett szol-gél eljárással kis energiaigényű és költséghatékony módon lehet nagy porozitású és alacsony hővezetőképességű alumínium-oxid rendszereket előállítani [1-3]. A módszer nem igényel komplexképző és bázikus reagenseket, a reakciótermék alkalmas porózus szálak [4], xerogélek és kriogélek előállítására [1]. A fagyasztva szárítással kapott kriogélek nem csak nagy porozitással (70%) és alacsony hővezetőképességgel (0,04 W/mK) rendelkeznek, de megőrzik pórusszerkezetüket 1500°C feletti hőmérsékleten is [2].

A fagyasztva szárítás során azonban a kriogélek széttöredeznek, összefüggő tömbi anyag helyett néhány mm nagyságú, törékeny pelyheket kapunk, mely nagyban nehezíti a kiváló hőszigetelő tulajdonságú anyag felhasználását. A felhasználhatóság növelésének egy lehetséges módja a kompozitokban történő alkalmazás, az alumínium-oxid kriogél részecskék folytonos fázisba történő beágyazása.

A biológiai úton lebomló (biodegradábilis) és természetes eredetű biopolimerek az utóbbi évek tudományos kutatásaiban nem csak a környezetvédelmi irányelvek szigorodása és költséghatékonyaságuk, de előnyös tulajdonságaik miatt is előtérbe kerültek [5-6]. Kiemelt szerepet kap a Földön leggyakoribb biopolimer, a cellulóz, mely nem csupán olcsó, fenntartható forrásból származó és biodegradábilis alapanyag, de kiváló mechanikai és termikus tulajdonságokkal is rendelkezik.

Jelen munka célja olyan alumínium-oxid kriogél alapú, biodegradábilis kompozit rétegek készítése volt, melyek mechanikai tulajdonságai lehetővé teszik a hőszigetelőként történő felhasználást. Mivel a kompozit anyagra vonatkozó követelmények közt elsődleges szempontként az alacsony hővezetőképesség megtartását és egy folytonos fázisra jellemző mechanikai tulajdonságok kialakítását tűztük ki, a kutatás során különféle cellulózszármazékokat és cellulóz szálakat alkalmaztunk.

2. Irodalmi összefoglalás

2.1. Alumínium-oxid kompozitok

Az alumínium-oxid a természetben is előforduló oxid ásvány, melynek kristályos módosulatát (α - Al_2O_3 , hétköznapi nevén korund) nagy keménysége miatt csiszolóanyagként, magas termikus stabilitása révén pedig tűzálló anyagként is alkalmazzák. Kémiai és biológiai inertsége lehetővé teszi a kompozitokban [7], kozmetikumokban, valamint implantátumokban [8-9] történő alkalmazását is.

Az alumínium-oxid porozitásának növelésével szabályozhatók az anyag mechanikai tulajdonságai, hőszigetelő képessége, katalitikus tulajdonságai, valamint biokompatibilitása. A korábban említett, kutatócsoportunk által kifejlesztett alumínium-oxid kriogélek és aerogélek magas porozitással (70-80%, illetve 40-50%) és nagy fajlagos felülettel rendelkeznek (300-500 m^2/g), mely alkalmassá teszi őket heterogén katalitikus és hőszigetelő anyagként történő felhasználásra [3]. Hartmann és munkatársai különböző módszerekkel állítottak elő mezopórusos alumínium-oxid porokat és tömböket katalitikus alkalmazásokhoz [10]. Az önszerveződéssel létrehozott poli(etilén-oxid) – alumínium-oxid nanokompozitok kalcinálása után kis mennyiségű, ám rendezett, hexagonális nanostruktúrájú anyagot kaptak, míg a szol-gél eljárásokon és spinodális szétváláson alapuló módszerek rendezetlen pórusstruktúrájú, de nagyobb mennyiségű anyagot eredményeztek. Vaudry és munkatársai nagy szénatomszámú karbonsavakat használtak lecsapós módszer során adalékként, mellyel szűk pórusméreteloszlású, nagy fajlagos felületű mikropórusos alumínium-oxid porokat kaptak [11]. Khaleel és Al-Mansouri a prekursor, szerves oldószer és savak hatását vizsgálták a szol-gél módszerrel előállított mezo-makropórusos γ - Al_2O_3 előállításánál [12].

Az alumínium-oxidot gyakran alkalmazzák kompozitokban erősítő fázisként. A kompozitok olyan anyagok, melyek eltérő fizikai és kémiai tulajdonságú, legalább nanométeres mérettartományban elkülönülő komponensekből épülnek fel. A kémiai kötésekkel kapcsolódó hibrid anyagoktól eltérően a kompozitok komponensei között csak másodrendű kötőerők vannak. Általában szinergetikus tulajdonságokkal rendelkeznek, számos előnyük között szerepelhet a nagy szilárdság, kopás- és korrózióállóság, különleges termikus, optikai vagy mágneses tulajdonságok. Manapság az üveg- és szénszálas anyagokon át az úrsiklóknak [13] használt kerámia mátrixú kompozitokig számos területen alkalmazzák őket.

Az alumínium-oxid tartalmú kompozit anyagok is egyre nagyobb figyelmet kapnak a tudományos kutatásokban. Agrawal Alok és Satapathy Alok a mikroelektronikában használt epoxigyanta hővezetőképességét növelte meg mikrométeres, elektromosan szigetelő alumínium-oxid részecskék polimer mátrixba történő ágyazásával [14], mely egy ígéretes irány a mikroelektronikai alkatrészek túlmelegedésének megfékezésére. Nuruzzaman és munkatársai az alumínium fémmátrix keménységét és merevségét a diszlokációmozgást akadályozó alumínium-oxid részecskékkel növelték [15], az így kapott fémmátrixú kompozit tulajdonságai a kerámia részecskék térfogathányadával változtak. Ul'yanova és munkatársai porózus kordierit (magnézium-alumínium-szilikát) mátrix termikus stabilitását, hőszigetelőképességét és porozitását növelték meg nanoszemcsés alumínium-oxid szálak beágyazásával [16]. A nanoszemcsés alumínium-oxid szálakat cellulóz templát alumínium-kloriddal történő duzzasztásával és hőkezelésével készítették.

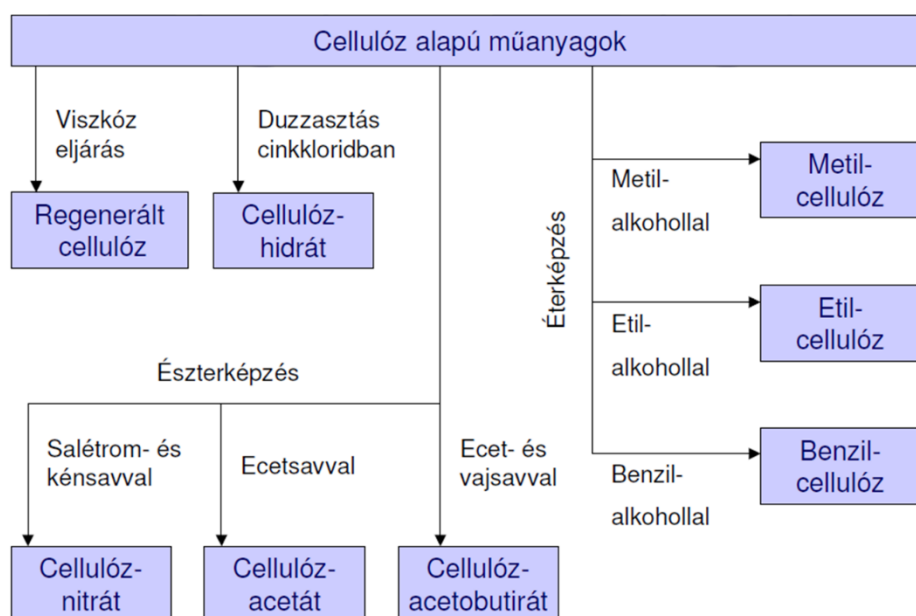
A kompozitokban az alumínium-oxid nem mindig az erősítő fázis szerepét tölti be, találhatunk példákat alumínium-oxid kerámia mátrixú kompozitokra is. Kim és munkatársai gyökös fotopolimerizáció segítségével készítettek poliuretán-akrilátból és porózus alumínium-oxidból kompozitot [17]. Az így kapott, egymásba hatoló hálózatu (IPN) polimer-kerámia kompozit kedvezőbb mechanikai és törési tulajdonságokkal rendelkezett, ami megkönnyíti a katalitikus és szűrési alkalmazásokban történő felhasználást. Wu és munkatársai a hőszigeteléshez készített porózus alumínium-oxid porozitását tudták jelentősen megnövelni az előállítás során alkalmazott habképző anyag és néhány mm-es polisztirol gömbök segítségével [18]. A közti termékként kapott, alumínium-oxidot és polisztirolt tartalmazó kompozitban a műanyag gömbök a mikrorepedések terjedésének megakadályozását és a szárítás során kialakuló kapilláris nyomás ellensúlyozását szolgálták.

2.2. Biodegradábilis polimerek és kompozitok

A környezetvédelmi és zöldkémiai irányelvek miatt a műanyagiparban egyre nagyobb szerepet kap a biopolimerek felhasználása. Biopolimereknek nevezzük az összes, élő szervezet által előállított makromolekulát (poliszacharid, nukleinsav, fehérje) [19]. A bioműanyagok tágabb kategóriát alkotnak, ide tartoznak a biopolimerekből természetes és szintetikus úton (pl. cellulóz származékok) előállított termékek is. A bioműanyagok számos előnye közé tartozik az olcsó, fenntartható és környezetkímélő előállítás, egyszerűbb hulladékkezelés és a biodegradabilitás (biológiai úton történő lebomlás). A bioműanyagok az alábbi kategóriákba sorolhatók [19]:

- poliszacharid alapúak (keményítő, cellulóz, xilán)
- lignin (térhálós aromás biopolimer) alapúak
- fehérje alapúak (állati és növényi eredetűek)
- monomerekből fermentációval előállított polimerek (pl. polihidroxi-alkanoátok)

A cellulóz β -D-glükóz egységekből felépülő biopolimer, mely a természetben lignocellulóz formájában (ligninnel és hemicellulózzal együtt) fordul elő. A Földön található leggyakoribb szénhidrát, mely a gyapot 90%-át, és a keményfa 40-50%-át alkotja. Az élelmiszer-, gyógyszer-, papír-, ruha- és műanyagipar is felhasználja (általában tisztított formában), de a kutatások révén egyre bővül az alkalmazási területe (cellulóz kompozit implantátumok [20], aerogélek [21] és templátok [22] készítése).



2.1. ábra. Cellulóz alapú műanyagok csoportosítása [19]

A szálás cellulózszármazékok között nagy jelentőséggel bír a pamut és a viszkóz. A pamut természetes előfordulása, 90% cellulóztartalmú biopolimer. A viszkóz (regenerált cellulóz) a cellulózból ún. viszkózeljárás során nyert termék (lúgos kezelés után a szén-diszulfiddal kapott viszkózus cellulóz-xantogenátból képzett szálakat kénsavoldaton keresztülhúzva regenerálják cellulózzá). Mindkét szálás termékre jellemző, hogy alacsony előállítási költségűek, megújuló természetes forrásból származnak, biodegradábilisak, valamint kiváló hőszigetelő és rugalmas tulajdonságokkal rendelkeznek. A cellulózsálak rendelkeznek továbbá szabad hidroxil-csoportokkal, ugyanakkor nem vízdoldhatóak. Hátrányuk, hogy a szintetikus szálerősítő anyagokhoz (pl. kerámiasálak) képest alacsonyabb a termikus stabilitásuk.

A cellulóz szálerősítéssel kompozitokra számos példát találunk az irodalomban. Cai és munkatársai a hagyományos szol-gél eljárással előállított szilika aerogél rugalmas tulajdonságait növelték meg cellulóz nanoszálak beágyazásával [21]. A cellulóz szálak egyben templátnak is alkalmasak voltak: a cellulóz kalcinálásával megnövelhető a porozitás és a fajlagos felület. Han és munkatársai poli(metil-metakrilát) mátrix rugalmas tulajdonságait növelték meg cellulóz szálerősítéssel, és vizsgálták a cellulóz regenerálásához használt kénsav töménységének kompozit-tulajdonságokra kifejtett hatását [23].

A kutatásokban a cellulóz nem feltétlenül az erősítő fázis szerepét tölti be: találkozhatunk olyan munkákkal is, melynek során a cellulóz mátrix keménységét és egyéb tulajdonságait javították kerámia részecskék beágyazásával. Sequeira és munkatársai a cellulóz mátrix termikus stabilitását és hidrofobicitását (a cellulóz vízben jelentősen megduzzad, és mechanikai tulajdonságai drasztikusan lecsökkennek) növelték meg felszíni szilika réteg létrehozásával [24]. A szilika-cellulóz hibrid anyagot szol-gél eljárással készítették. K. Tanaka és H. Kozuka szintén szol-gél eljárást alkalmazott, hogy a cellulóz-acetát mátrixban szilika erősítő részecskéket hozzanak létre [20]. A kísérlet célja a cellulóz rugalmas tulajdonságának megnövelése volt csontprotézisben történő felhasználáshoz.

A cellulóz szálak nem csak a rugalmas tulajdonságokat befolyásolják, találkozhatunk egyéb felhasználási célokkal is (hordozók, templátok). Ko és munkatársai hidrotermális eljárást alkalmazva cellulóz hordozófilmen növesztettek ZnO nanoszálakat [25]. Az így kapott hajlékony nanokompozit piezoelektromos tulajdonságokkal rendelkezett. Fan és munkatársai hidrotermális eljárással és fagyasztva szárítással állítottak elő cellulóz – alumínium-oxid-hidroxid kriogéleket [26]. A jó hőszigetelő tulajdonságokkal rendelkező kompozitban a cellulóz szálakhoz kiválóan kapcsolódtak az AlOOH részecskék, melyek jelentősen megnövelték annak tűzállóságát. Dujardin és munkatársai a cellulóz nanorészecskéket kalcinálható templátként használták szűrésben és katalízisben alkalmazható mezopórusos szilika rendszerek előállításához [22].

A tanszéken korábban is folytattak kísérleteket megfelelő rugalmas tulajdonságokat mutató cellulóz–alumínium-oxid kompozitok előállítására. Hidroxietil-cellulóz hozzáadásával sikerült összefüggő, kemény, homogén és hőszigetelésre alkalmas tömböket készíteni, ám a kapott kompozitok nehezen megmunkálhatóak, ridegek és rugalmatlanok voltak, hajlítás során hamar eltörték. A metil-cellulózzal készült minták mechanikai tulajdonságai kedvezőtlenebbek voltak [27].

3. Célkitűzések

A tanszéken korábban kifejlesztett, porózus alumínium-oxid kriogélek rendkívül jó hőszigetelő képességgel bírnak, de az előállítási módszerből adódóan nem tömbi anyagot kapunk, hanem széttöredezett pelyheket. Jelen kutatás során célunk a hőszigetelő tulajdonság megtartása mellett az egybefüggő tömbi anyag előállítása, valamint rugalmasságának növelése volt a könnyebb felhasználhatóság érdekében.

A fenti követelményekhez a legjobb lehetőséget a cellulóz alapú biopolimerek és származékaik nyújtják, melyek kiváló mechanikai és hőszigetelő tulajdonságaik mellett környezetbarát és olcsó megoldást kínálnak. A kutatás során különböző cellulózszármazékokból (folytonos fázis) és alumínium-oxid kriogélből (erősítő fázis) képeztünk kompozitokat, és vizsgáltuk az előállítás körülményeinek, valamint a kémiai összetételnek a kapott anyagok tulajdonságaira kifejtett hatását.

4. Kísérleti munka

4.1. Felhasznált anyagok

	Név	Képlet	Moláris tömeg (g/mol)	Gyártó	Tisztaság
1	1-propanol	C ₃ H ₈ O	60,10	VWR	99,9%
2	alumínium-nitrát	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	213,00	VWR	99,6%
3	kloroform	CHCl ₃	119,38	VWR	99,3%
4	dimetil-acetamid	C ₄ H ₉ NO	87,12		
5	glicerin	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	VWR	99,5%
6	alumínium-acetát	Al(OOCCH ₃) ₃	204,11	Fluka	

	Név	Képlet
1	hidroxi-etil-cellulóz	[C ₆ H ₇ O ₂ (OH) _x (OC ₂ H ₅) _y] _n
2	metil-cellulóz	[C ₆ H ₇ O ₂ (OH) _x (OCH ₃) _y] _n
3	cellulóz-triacetát	[C ₆ H ₇ O ₂ (OOCCH ₃) ₃] _n

	Név	Összetétel	Szálátmérő
1	pamut szálak	90% cellulóz, 10% egyéb (lignin, hemicellulóz)	10-25 μm
2	viszkóz szálak	100 % cellulóz	10-25 μm

4.2. A vizsgálati módszerek ismertetése

4.2.1. Termoanalitika

A termoanalitikai mérések célja az anyagban hő hatására végbemenő fizikai és kémiai folyamatok vizsgálata. A kutatás során a termogravimetria (TG), a derivatív termogravimetria (DTG) és a differenciális termikus analízis (DTA) módszereit használtuk. A TG során a minta hőmérsékletemelkedésének hatására bekövetkező tömegváltozása figyelhető meg, melyből az

oldószer- és kristályvíztartalom változására, illetve a tömegváltozással járó bomlási folyamatokra lehet következtetéseket levonni. A DTG a termogravimetriát kiegészítő módszer, mely a kapott görbe deriválása révén segít a végbemenő folyamatok analízisében, a pontos hőmérsékletek leolvasásában. A DTA során a minta referenciához képesti hőmérsékleteltérését regisztráljuk, melyből a végbemenő folyamatok exoterm/endoterm jellegét következtethetünk.

A kutatás során a cellulóz szál termoanalitikai méréséhez a Derivatograph-C System készülékét használtuk, statikus levegő atmoszférát és 5 °C/perc fűtési sebességet alkalmazva. A mintatartó és a referencia anyag alumínium-oxid volt.

4.2.2. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia során a vizsgált anyag vibrációs módusait infravörös hullámhossztartományba (780 nm-1 mm) eső elektromágneses sugárással gerjesztjük, így a kapott spektrumból információt nyerhetünk a mintában lévő kémiai kötésekről. Az infravörös spektroszkópia egy lehetséges megvalósítása az ATR FTIR módszer (attenuated total reflection – Fourier-transform IR), melynek során a mérőfej és a minta határfelületén kialakuló evanescens hullámok transzmissziós spektrumát mérjük széles hullámhossztartományban, a kapott adatokat pedig Fourier-transzformációs technikával elemezzük.

A kutatás keretén belül végzett infravörös mérések során azt akartuk vizsgálni, létrejönnek-e kötések az alumínium-oxid kriogél és a szerves cellulóz-származékok között. A méréseket a Bruker IFS 28 típusú, gyémánt mérőfejes ATR FTIR készülékével végeztük. Az alkalmazott hullámhossztartomány 500-4000 cm⁻¹ volt, 4 cm⁻¹ spektrális felbontás mellett.

4.2.3. Rugalmassági modulusz mérése

Az összenyomás során a henger alakú mintákat sima összenyomófejek közé szorítva, és adott erővel megterhelve regisztráltuk a deformációhoz szükséges erőt. A nyújtási vizsgálat hasonló módon történt, ám a hosszúkás, lamella alakú minta mindkét végét befogófejekkel rögzítettük.

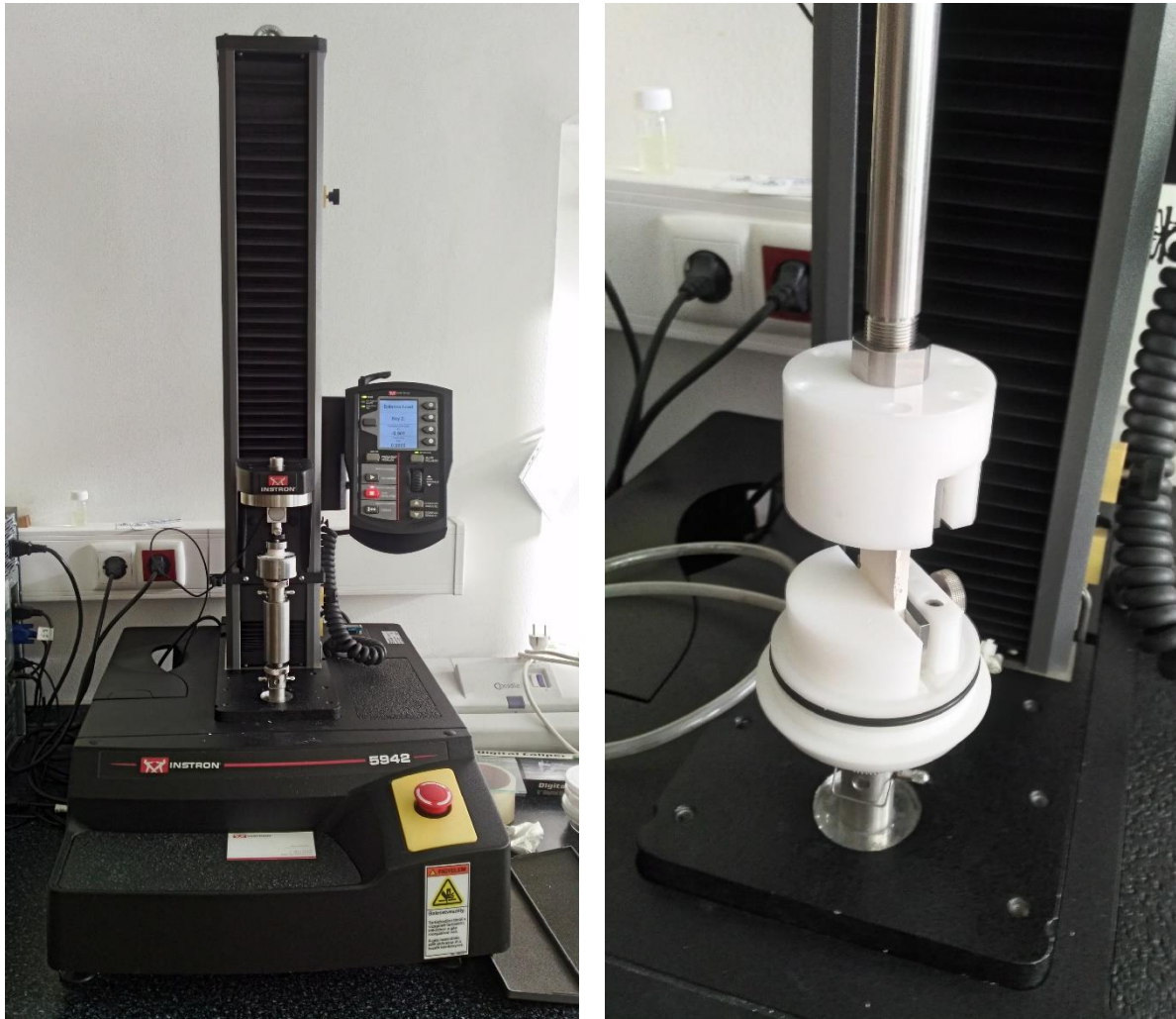
A Hooke-törvény értelmében a nyújtási és összenyomási deformációk lineáris szakaszában igaz a

$$\sigma = E\varepsilon$$

$$\frac{F}{A} = E \frac{\Delta l}{l}$$

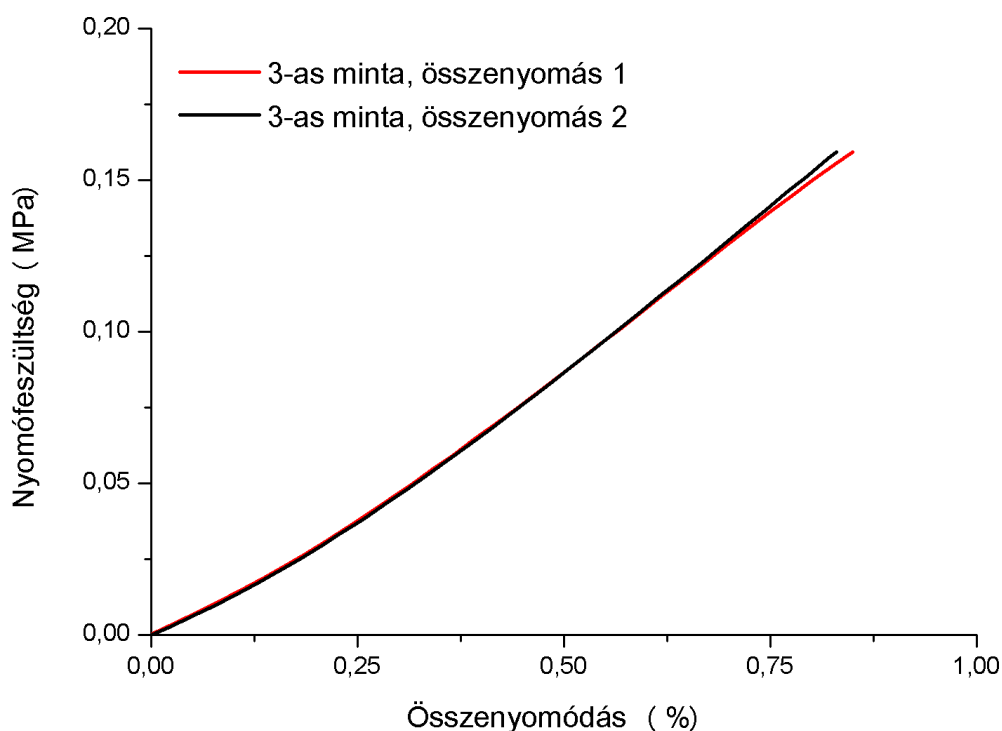
$$F = \frac{EA}{l} \Delta l \quad (4.1)$$

összefüggés, ahol σ a mechanikus feszültség, E a Young-modulusz, ε a deformáció, Δl a vastagságváltozás, l pedig a minta eredeti vastagsága. Az erőt a vastagságváltozás függvényében ábrázolva a görbe meredekségéből és a minta geometriai paramétereiből tehát megkapható a Young-modulusz.



4.1. ábra. A rugalmasságméréshez használt Instron 5942 mikroteszter készülék.

A rugalmasságvizsgálatok az Instron 5942 típusú egyoszlopos mikroteszter gépével történtek. A deformációs sebesség állandó volt, összenyomás során 0,2 és 2,0 mm/perc, míg nyújtás során 6-7 mm/perc. Mindkét esetben a maximális erő 50 N volt.



4.2. ábra. A rugalmasságmérés során kapott nyomófeszültség - összenyomódás görbe egy hidroxietil-cellulóz–alumínium-oxid kompozit mintára (l. 5.1. táblázat)

Egy összenyomódás során kapott grafikon látható a 4.2. ábrán. A minták bonyolult belső szerkezete (porózus erősítő fázis, szálas folytonos fázis) miatt a görbék alakja és ismételhetsége néhány esetben változatos képet mutatott. A kiértékelés (meredekség meghatározás) azonban mindig a görbék kezdeti szakaszán történt, mely általában konzisztens eredményhez vezetett.

4.2.4. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek

A pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) során a mintát fókuszált elektronnalábbal világítjuk meg, a képalkotás a mintából kiváltott részecskék (elsősorban szekunder elektronok) segítségével történik. A kutatás során a mintákról felvett képek a FEI Quanta 3D FEG mikroszkóp Everhard-Thornley szekunder elektron detektorával (ETD), alacsony vákuumú szekunder elektron detektorával (LVSED) és alacsony feszültségű, nagy kontrasztú detektorával (vCD) készültek. A minták a mintatartóhoz kétoldalú grafit ragasztócsík

segítségével lettek rögzítve, a SEM felvételekhez a felületen nem hoztunk létre külön vezető bevonatot.

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek célja kompozit minták esetén a kerámia fázis és a mátrixot adó szálak közötti tapadás minőségének ellenőrzése, valamint általában a minták mikroszerkezetének és pórusszerkezetének vizsgálata volt. A cellulóz szálak átmérőjének meghatározása (l. 4.1. fejezet) szintén a SEM képek elemzésével történt.



4.3. ábra. A pásztázó elektronmikroszkópos mérésekhez használt FEI Quanta 3D FEG mikroszkóp (kép forrása: sem.elte.hu).

4.2.5. Hővezetőképesség mérése

A kiválasztott kompozit minták hővezetőképességei egy HFM (heat-flow meter) hővezetőképességmérő berendezéssel lettek meghatározva. A HFM készülékek működési elve [28], hogy az adott keresztmetszetű mintát mérőfejek közé szorítják, és a minta két oldala között Peltier-elemek segítségével állandó hőmérsékletkülönbséget (ΔT) biztosítanak. A mérőfejekbe épített szenzorok segítségével nagy pontossággal mérik a kialakuló hőáramot ($j_Q = Q/A$), így a Fourier-féle hővezetőképesség törvény alapján megadható az L vastagságú minta hővezetőképessége:

$$\lambda = \frac{Q}{A} * \frac{L}{\Delta T} \quad (4.2)$$

A kutatás során végzett hővezetőképesség mérések célja, hogy meghatározzuk, a tiszta alumínium-oxid kriogélekhez képest mennyivel változott a szálerősítéses kompozit minták hőszigetelő képessége. A méréshez használt Dynatech Company Rapid K típusú HFM készülék a 4.4. ábrán látható. A CWS üvegszálgyapot mintával kalibrált mérőeszköz mérési pontossága $\pm 2\%$, mérőzónájának mérete 10x10 cm, hővezetőképesség tartománya 0,01-2 W/mK. A hővezetőképesség értékek 4 különböző hőmérsékleten lettek lemérve (20°C, 60°C, 100°C és 150°C).



4.4. ábra. A hővezetőképességmérés során használt Dynatech Rapid K HFM hővezetőképességmérő berendezés

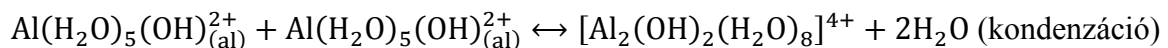
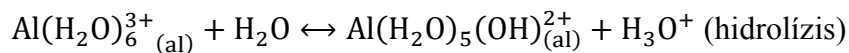
5. Szintézisek, kísérleti eredmények

5.1. Előállítási technikák

5.1.1. Porózus alumínium-oxid kriogél előállítása szol-gél szintézissel

A szol-gél szintézis egy oldat fázisú előállítási technika, melynek során kis molekulájú prekursorokból szilárd fázisú szervesetlen (pl. kerámia) anyagok szintetizálhatók alacsony hőmérsékleten. Előnye a hagyományos olvasztásos eljárásokkal szemben a kis energiaigény, a reakciókörülmények által kontrollálható szerkezeti paraméterek, és a hibrid anyagok (szervesetlen és szerves komponensekből atomi szinten, kovalens kötésekkel összekapcsolt anyagok) előállításának lehetősége.

A szol-gél szintézis első lépésében a szervesetlen vagy szerves só prekursor hidrolízises reakcióba lép a vízmolekulákkal, majd második lépésben az így kialakuló hidroxil-csoportok kondenzációs reakció révén kapcsolódnak egymáshoz, elágazó láncú térhálós struktúrákat kialakítva. A kutatás során alkalmazott $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ esetén a reakciók az alábbi egyenletekkel írhatók le:



A képződő térháló szerkezetének befolyásolásához szükséges a hidrolízis és kondenzáció reakciósebességének kontrollálása. A prekursorok típusa, koncentrációja, az oldat pH-ja, valamint a víz/prekursor koncentrációarány mind meghatározó tényezők a reakciósebességek beállításában. A megfelelően alacsony víz/prekursor arányhoz a prekursorokat általában alkoholokban, vagy más, nemvizes közegben oldják fel, a hidrolízishez szükséges víztartalmat pedig fémsók esetén sokszor kristályvíz formájában biztosítják a rendszerben.

A gélesedés után a gélek adott hőmérsékleten való „öregítése” során (hőntartás) folytatódhat a láncok összekapcsolódása és a térháló növekedése. A hőntartás hőmérsékletével és idejével tovább befolyásolható a kapott termék szerkezete és tulajdonságai. A hőntartást az oldószer eltávolítása követi, mely történhet atmoszférikus nyomáson (xerogélek), szuperkritikus szárítással (aerogélek), illetve vákuumos fagyasztva szárítással (kriogélek). A szárítás után

kapott terméket általában magas hőmérsékleten hőkezelik a kötőanyag rögzítése, és a reakcióképes felületi csoportok eltávolítása céljából.

A kutatás során előállított alumínium-oxid kriogéleket a tanszéken korábban kifejlesztett recept alapján készítettük: az $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ prekuzort 1-propanolban oldjuk, és 80°C -on 24 órán keresztül refluxálás mellett reagáltatjuk (kondenzáció, hőntartás). A kapott rendszerről rotációs vákuumbepárló segítségével 60°C -on eltávolítjuk az oldószer jelentős részét, így egy viszkózus anyagot kapunk. Következő lépésben a viszkózus gélből 80°C -os szárítással makropórusos habot készítünk a maradék propanol eltávolításával. Az így kapott habot vízben visszaoldjuk és begélesítjük. Az alumínium-oxid hidrogéleket folyékony nitrogénes fagyasztás után -60°C -on, 0,0054 mbar nyomás mellett vákuumos fagyasztva szárításnak vetjük alá. A jég szublimációja során széttöredezett, pehelszerű kriogél a felületi hidroxilcsoportok miatt még vízdoldható, ezért végső lépésként 500°C -on, 3 órán keresztül kemencében hőkezeljük. A teljes előállítási folyamatot az 5.1. ábra foglalja össze.



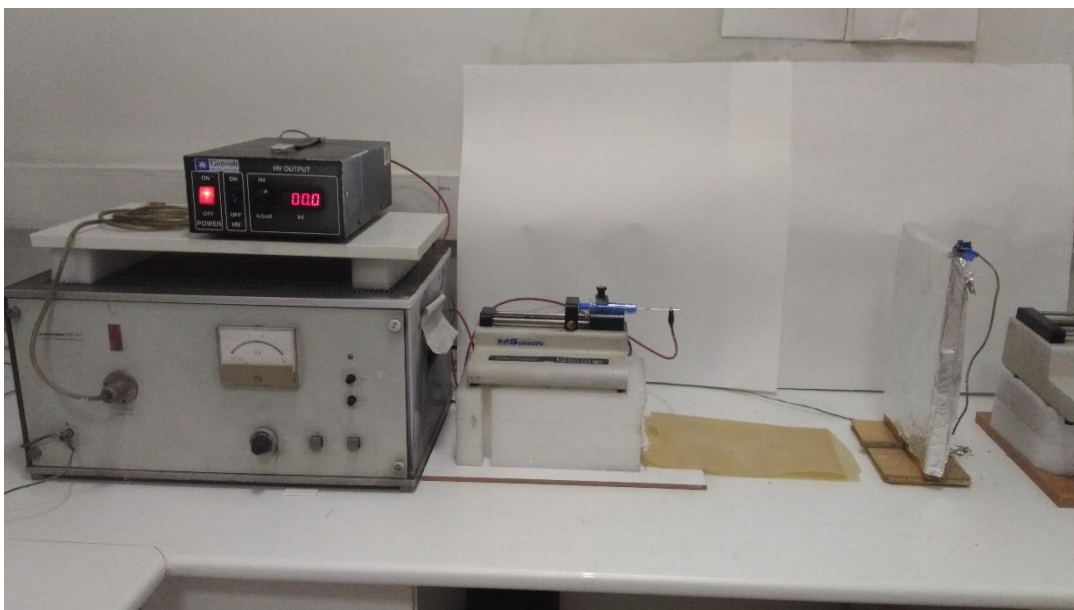
5.1. ábra. Az alumínium-oxid kriogélek előállítása szol-gél módszerrel [1]

5.1.2. Szálhúzási technikák

A diplomamunka során próbálkoztunk a cellulóz szálak különböző spinning módszerekkel történő előállításával is. A spinning technológiák alkalmazásának előnye a száltulajdonságok oldatparamétereken keresztüli kontrollálása, és az ellenőrizhető tisztaság.

Oldatspinning során a viszkózus oldatot egy tűszelepen nagy nyomással átpréselve folytonos szál nyerhető, melyből az oldószer melegítéssel eltávolítható. A diplomamunka során ún. centrifugális oldatspinning technikát alkalmaztunk, mellyel rövidebb szálak készíthetők. A laboratóriumi berendezésben a polimeroldatot egy tégelybe helyeztük, melyet nagy sebességgel megforgattunk. A centripetális erő az oldatot egy 1,5 mm-es résen keresztül szorította ki, az oldószer párologtatásáért a kiáramló oldószer sugarat melegítő hőlégfúvók feleltek.

Az elektrospinning az egyik legelterjedtebb spinning módszer, mellyel akár nanométeres átmérőjű szálak (nanoszálak) is nyerhetők. Az eljárás során az oldatot egy vékony tűszelepen keresztül, lassan préseljük ki. A tű és a kollektor közé kapcsolt magas (>5 kV) feszültség hatására a tű végén lévő folyadékcseppben töltésmegosztás jön létre, és az elektrosztatikus erők következtében ún. Taylor-kúp képződik. A folyadékkúpból vékony sugárban kilépő oldat a kollektor felé közeledve a levegőben fokozatosan kiszárad, és az elektrosztatikus instabilitásnak köszönhetően egységes, nanométeres átmérőjű szálak képződnek. A diplomamunka során használt berendezés az 5.2. ábrán látható.

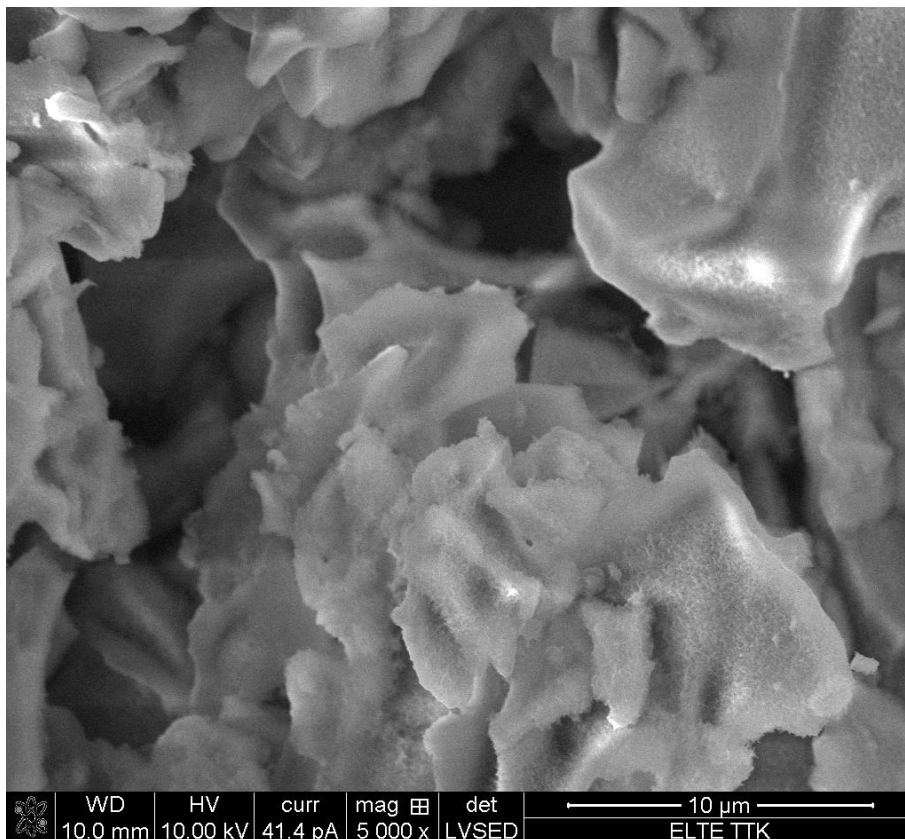


5.2. ábra. Az elektrospinning során használt szálhúzó berendezés.

5.2. Szintézisek

5.2.1. Kompozit minták általános előállítása

A szol-gél módszerrel előállított alumínium-oxid kriogéleket dörzsmozsárban őröltük, hogy homogénebb eloszlást biztosítsunk a kompozitokban. Az őrlés során a mikro- és mezopórusos szerkezet nem sérült, ahogy az a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken is látszik (5.3. ábra).

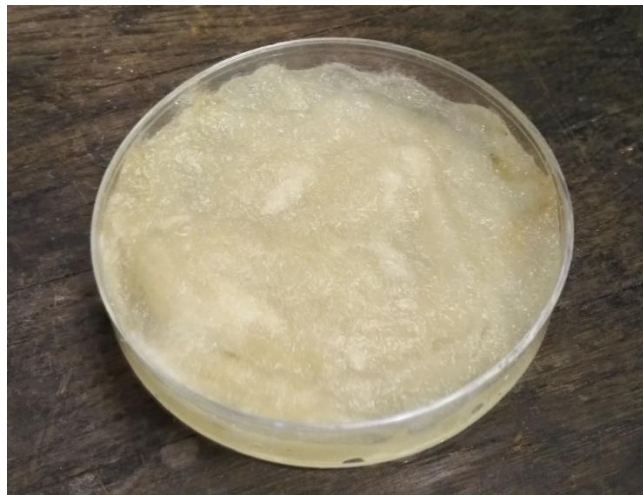


5.3. ábra. Az alumínium-oxid–hidroxietil-cellulóz kompozitról készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel.

A kompozitok általános menete szerint a kriogél őrleményt a polimert (hidroxietil-cellulóz) és/vagy adalékokat (glicerin, alumínium-acetát) tartalmazó, mágneses keverővel homogenizált vizes oldatokban diszpergáltuk. A cellulóz szálakat a diszperzióba ágyasztuk, majd a kompozit rendszert öntőformában szétterítve szobahőmérsékleten vagy szárítószekrényben távolítottuk el az oldószert. A szárítás 30°C-on, illetve egyes minták esetén 80°C-on történt, az oldószer forráspontja alatt, így elkerülve, hogy az esetlegesen képződő buborékok gyengítsék a minta mechanikai tulajdonságait. A mintakészítés során használt víz mennyiségének megfelelő

határok között történő változtatása (± 5 m/m % oldattöménység) nem befolyásolta a kapott minták szerkezetét. Nagyobb töménység esetén a kriogél örleményt nem tudtuk megfelelően diszpergálni az oldatban, hígabb oldatok esetén pedig a kapott minták homogenitása jelentősen lecsökkent, a porlékonyság megnőtt.

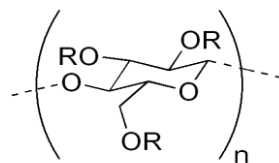
Az általános kompozit előállítási technika mellett kísérleteztünk a cellulóz szálak optikailag tiszta alumínium-oxid-hidroxid hidrogélbe történő ágyazásával is. A minták készítése során ekkor a cellulóz szálakat átítattuk a részlegesen kondenzáltatott prekursor vizes oldatával, majd befejeztük a gélesítést, és a tiszta alumínium-oxid-hidroxid hidrogélekkel azonos körülmények között liofilizáltuk a kompozit rendszert.



5.4. ábra. Cellulóz szálak beágyazása fagyasztás előtt az optikailag tiszta alumínium-oxid-hidroxid hidrogélbe.

5.2.2. Hidroxietil-cellulóz kompozitok

A hidroxietil-cellulóz egy vízoldható, termikusan stabil cellulózszármazék (5.5. ábra).



5.5. ábra. A hidroxietil-cellulóz szerkezeti képlete

A kísérletek során kompozit végtömegre vonatkoztatott 3-6-8-10 m/m%-os hidroxietil-cellulóz tartalmú mintákat szintetizáltunk. A hidroxietil-cellulóz port előzetesen vízben oldottuk, és mágneses keverővel néhány perc alatt gélesedésig kevertettük. A kriogél örleményt az így kapott hidroxietil-cellulóz oldatban diszpergáltuk, majd a sűrű diszperziót formába öntve megfelelő hőmérsékleten kiszárítottuk.

A rideg polimer rendszerek – így a cellulóztartalmúaknak is [29] – rugalmasságának növelésére az irodalomban gyakran használnak glicerint. Ezt alapul véve kompozit végtömegre vonatkoztatott 5 m/m% glicerintartalmú hidroxietil-cellulóz – alumínium-oxid kompozitot is készítettünk. A szintézis során a glicerint a hidroxietil-cellulóz vizes oldatához adtuk.

5.2.3. Cellulóz szálerősítéses kompozitok

A hidroxietil-cellulózzal készített minták rugalmasságának növelésére (l. 5.3. fejezet) a glicerint mellett pamut (90% cellulóz) és viszkózsálakat is alkalmaztunk. A kutatás során különböző (végtermékre vonatkoztatott 4-9 m/m%) cellulózsál tartalmú kompozitokat szintetizáltunk. A mátrixot adó szálak és az erősítő alumínium-oxid fázis közti kötésereőség javítására hidroxietil-cellulózt, vagy alumínium-acetátot használtunk. A hidroxietil-cellulóz hidroxilcsoportjai révén képes hidrogénkötések kialakítására a cellulóz szálak és az alumínium-oxid között. Az alumínium-ionok kétfogú ligandumként [1] segíthetnek a fázisok közti kereszkötések kialakításában.

Az alumínium-acetátot tartalmazó kompozitok készítése során az alumínium-acetátot a vizes kriogél diszperzióhoz adtuk, majd a mintákat 30°C (A minták) illetve 100°C (B minták) hőmérsékleteken szárítottuk, hogy elősegítsük a kötések létrejöttét.

A jobb oldhatóság és a kötések kialakítása miatt készültek olyan alumínium-acetát tartalmú minták is, melyekhez az alumínium-sót előgésített vizes oldat formájában adtuk a diszperzióhoz (7C és 8C minták). Ehhez a vizes oldathoz alumínium-acetát NaOH-os oldatát (Al^{3+} : NaOH mólarány 1 : 3,2) kevertük, majd sósav lassú csepegtetésével a kémhatást pH \approx 10-re állítottuk be. Az oldatot 24 órán keresztül 80°C-on kevertettük, majd rotációs vákuumbepárlón elpárologtattuk az oldószer nagy részét. Az így kapott nedves gélátmostuk, majd a diszperzióhoz való keverés után a mintát 80°C-on szárítottuk.

A hidroxietil-cellulóz (HEC), alumínium-acetát (AlAc) tartalmú és cellulóz szálerősítéses minták összetételét az 5.1. táblázat foglalja össze.

5.1. táblázat. A diplomamunka során szintetizált kompozit minták összetétele.

Minta száma	Összetétel (végtömegre vonatkoztatott m/m%)							Száritás
	Kriogél	HEC	glicerín	AlAc	pamutszál	viszkózsál	vizes oldat töménysége	
9	97%	3%					1%	30°C
1	94%	6%					2%	30°C
2	92%	8%					2%	30°C
10	90%	10%					3%	30°C
3	92%	3%	5%				2%	30°C
4	80%	16%			4%		4%	30°C
5	80%	16%				4%	4%	30°C
6	90%	1%			9%		0%	30°C
11	88%	3%			9%		1%	30°C
7A	82%			10%	8%		3%	30°C
7B	82%			10%	8%		3%	100°C
7C	82%			10%	8%		(nedves gél)	80°C
8A	64%			30%	7%		12%	30°C
8B	64%			30%	7%		12%	100°C
8C	64%			30%	7%		(nedves gél)	80°C
12				20%	80%		1%	30°C

5.3. Eredmények

5.3.1. Cellulóz szálak előállítása spinning módszerrel

A **centrifugális oldatspinning**hez hidroxietil-cellulóz 4-5 m/m % töménységű vizes, és cellulóz-triacetát 4-7 m/m % töménységű kloroformos oldatát használtuk. A módszer során nem kaptunk cellulóz szálakat, az oldatcseppek a berendezés falán gyűltek össze. A kísérletek során azt tapasztaltuk, hogy a hőlégfűvők által előállított hőmérséklet nem megfelelő az illékonyabb oldószerek eltávolításához sem, a cellulózszármazékok és az oldószermolekulák közötti kölcsönhatás túl nagy az elérhető körülmények melletti szálalításhoz, különösen a hidroxietil-cellulózos oldatok esetén (hidrogénkötések).

Az **elektrospinning** technika kipróbálására hidroxietil-, metil-cellulóz és cellulóz-triacetát oldatainak szálalítási kísérleteinél került sor. Az alkalmazott oldatok összetételét az. 5.2. táblázat foglalja össze.

5.2. táblázat. Az elektrospinning során alkalmazott oldatok összetétele.

Cellulóz-származék	Oldószerek	Töménység (m/m%)
hidroxietil-cellulóz	víz	4-5 %
metil-cellulóz	víz	3%
metil-cellulóz	víz + etanol	2-5%
metil-cellulóz	víz + aceton	5%
cellulóz-triacetát	kloroform	3-6 %
cellulóz-triacetát	aceton + dimetil-acetamid	8-15 %

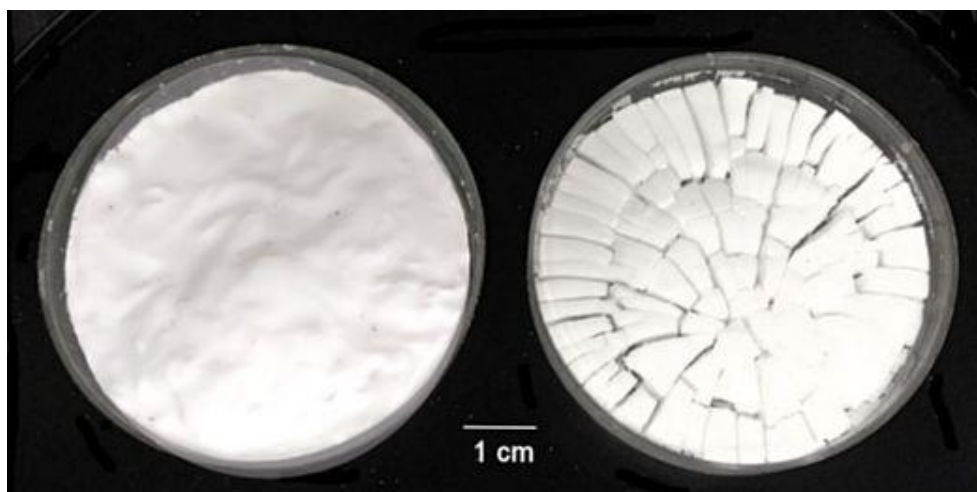
Az elektrospinning során különböző adagolási sebesség (0,2-3,0 ml/h) és különböző kollektor távolság (15-20 cm) mellett változtattuk a tű és a kollektor (alumínium fólia) közé kapcsolt feszültséget (5-20 kV). A kísérletek nagy részében vagy nem tapasztaltunk szálképződést (túl nagy volt az alkalmazott oldatok viszkozitása), vagy a képződött szálak nem száradtak ki a poláris oldószerek kis illékonyasága miatt. Legtöbb esetben az oldószerek polaritásának csökkentése (pl. metil-cellulóz esetén) sem vezetett eredményre. Az irodalomban leírt mérések [30-32] alapján reprodukált oldatok közül egyedül a cellulóz-triacetát aceton/dimetil-acetamid oldatából (8 m/m % cellulóz-triacetát, 51 m/m % aceton, 41 m/m % dimetil-acetamid; 0,5 ml/h adagolási sebesség, 15 cm kollektor távolság, 18 kV feszültség) sikerült nanoszálakat képezni,

melyek néhány mikrométer átmérőjű szálkötegekbe rendeződtek. A kis mennyiség miatt ez a módszer sem bizonyult alkalmasnak nagyobb mennyiségű szál termelésére.

Mivel a spinning módszerekkel nem sikerült megfelelő minőségű és mennyiségű szálát képeznünk a cellulóz-származékok különféle oldataiból az elérhető spinning feszültség (<20kV) mellett, a kísérleteket a továbbiakban késztermékként kapható pamut és viszkóz cellulóz szálakkal folytattuk.

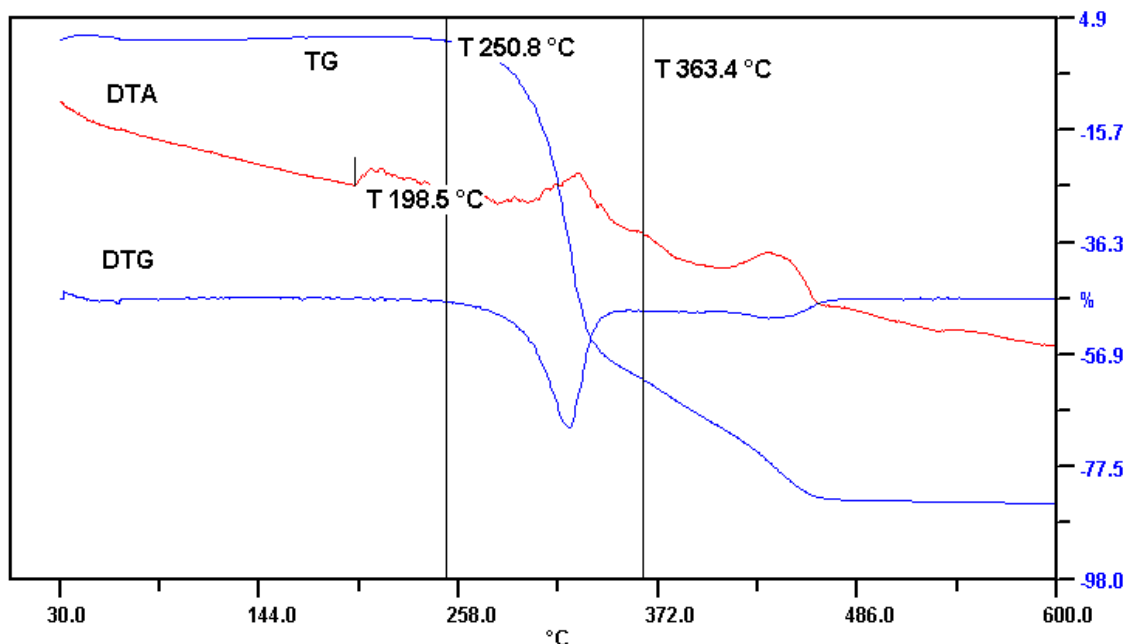
5.3.2. Cellulóz szálak beágyazása alumínium-prekurzor előkondenzáltatott vizes oldatába

A szol-gél módszer során közti termékként előállított, optikailag tiszta alumínium-oxid-hidroxid hidrogélek (l. 5.1.1. fejezet) rendelkeznek aktív felületi hidroxilcsoportokkal, melyek nagyban megnövelhetik a kerámia mátrix és a cellulóz szálak közti összetartó erőt a hidrogénkötések kialakulása révén. A cellulóz szálak megakadályozzák továbbá a fagyasztva szárítás során az alumínium-oxid-hidroxid gél széttöredezését, így egységes tömbi kompozit minták nyerhetők, ahogy azt az 5.6. ábra is mutatja.



5.6. ábra. A cellulóz szálerősítéses (balra) és cellulóz nélküli (jobbra) alumínium-oxid-hidroxid kriogél a fagyasztva szárítás után. A szálerősítéses hidrogél fagyasztás és szárítás után is megőrizte egységes tömbi jellegét.

Az így kapott termék azonban az aktív felületi hidroxilcsoportok miatt vízdoldható. Ha a vízdoldhatóságot meg akarjuk szüntetni, magas hőmérsékletű (>300°C) hőkezelésre van szükség. A kriogélek előállítása során alkalmazott szokásos hőmérsékleten (500°C) a cellulóz szálak pirolízise következik be, ami a minta széteséséhez vezet.



5.7.ábra. A cellulóz szálak termoanalitikai mérése során kapott termogravimetriás (TG), derivatív termogravimetriás (DTG) és differenciális termikus analízis (DTA) görbéi.

A megfelelő hőkezelési hőmérséklet megállapításához termoanalitikai vizsgálatot végeztünk a cellulóz szálakon. A mérés során kapott görbék az 5.7. ábrán láthatók. A DTA (piros) görbe alapján látszik, hogy a termikus folyamatok már 200°C körül elkezdődnek a cellulóz szálakban, és 250°C hőmérséklettől kezdve a bomlás miatt jelentős tömegcsökkenés lép fel (TG görbe).

A termikus analízis alapján tehát a cellulóz szálak nem alkalmasak az alumínium-oxid kriogélekkel együtt történő hőkezelésre. A további kompozitminták készítése során ezért a cellulóz szálakat a már hőkezelt, felületpasszívált alumínium-oxid kriogélekkel ötvöztük.

5.3.3. Alumínium-oxid kriogél – cellulóz kompozitok

5.3.3.1. A rugalmasságmérés eredményei

A kutatás elsődleges célja az alumínium-oxid kriogélekből képzett rugalmas, egybefüggő tömbi réteg kialakítása volt, ezért különös hangsúlyt kapnak a mintákon végzett rugalmassági mérések eredményei. Mivel a készített kompozitok bonyolult belső struktúrával rendelkeznek, a rugalmasság jellemzéséhez összenyomódási és nyújtási vizsgálatokat is végeztünk. A különböző összetételű mintákra kapott mérési eredményeket az 5.3. és 5.4. táblázat foglalja össze.

5.3. táblázat. A különböző kompozit minták összenyomás során kapott eredményei, valamint a minták számolt sűrűségei. (lásd az 5.1. táblázatot).

Minta száma	Sűrűség (g/cm ³)	Összenyomási modulusz (MPa)
Alumínium-oxid – hidroxietil-cellulóz kompozitok		
9	0,41	13,2 ± 0,5
1	0,54	13,6 ± 0,5
2	0,57	11,5 ± 0,8
10	0,55	12,5 ± 0,6
Alumínium-oxid – hidroxietil-cellulóz – glicerín kompozit		
3	0,47	19,1 ± 4,1
Alumínium-oxid – hidroxietil-cellulóz – cellulóz szálak kompozit		
4	0,35	7,0 ± 0,9
5	0,36	3,0 ± 0,1
6	0,30	3,3 ± 0,6
11	0,31	1,5 ± 0,7
Alumínium-oxid – alumínium-acetát – cellulóz szálak kompozit		
7A	0,35	3,6 ± 0,6
7B	0,36	1,9 ± 0,4
7C	0,36	6,1 ± 0,2
8A	0,40	5,6 ± 0,7
8B	0,39	3,2 ± 0,2
8C	0,40	7,1 ± 1,1
Alumínium-acetát – cellulóz szál kompozit (cellulóz szál referencia)		
12	0,12	0,8 ± 0,1

5.4. táblázat. A különböző kompozit mintákra (5.1. táblázat) nyújtás során kapott eredmények, valamint a minták számolt sűrűségei.

Minta száma	Sűrűség (g/cm ³)	Összenyomási modulusz (MPa)
Alumínium-oxid – hidroxietil-cellulóz kompozitok		
9	0,41	44,2
1	0,54	44,8
2	0,57	76,0
10	0,55	90,3
Alumínium-oxid – hidroxietil-cellulóz – cellulóz szálak kompozit		
4	0,35	56,4
5	0,36	58,3
11	0,31	20,4
Alumínium-acetát – cellulóz szál kompozit (cellulóz szál referencia)		
12	0,12	1,3



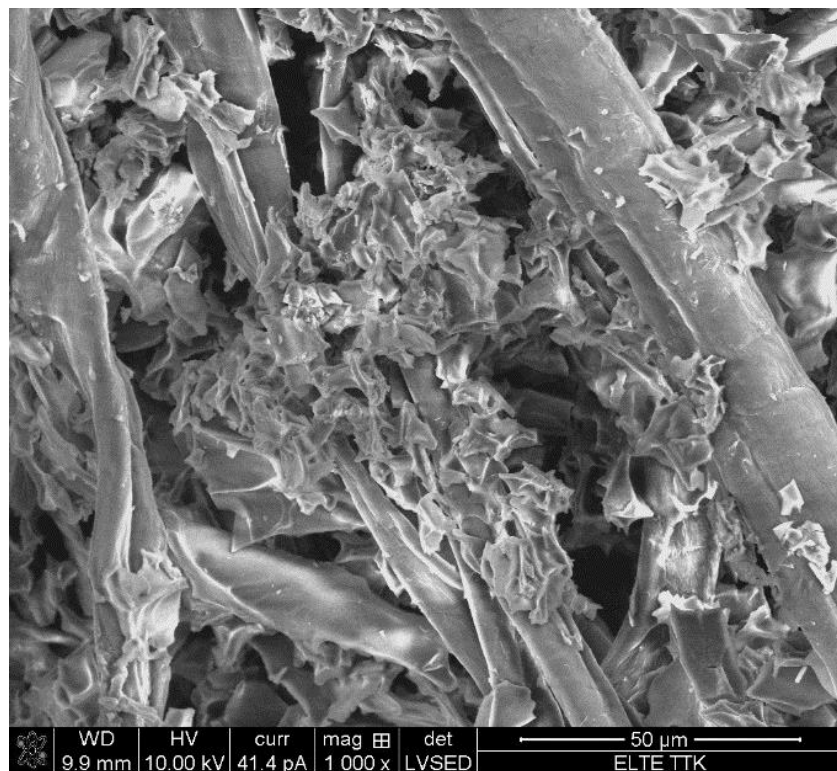
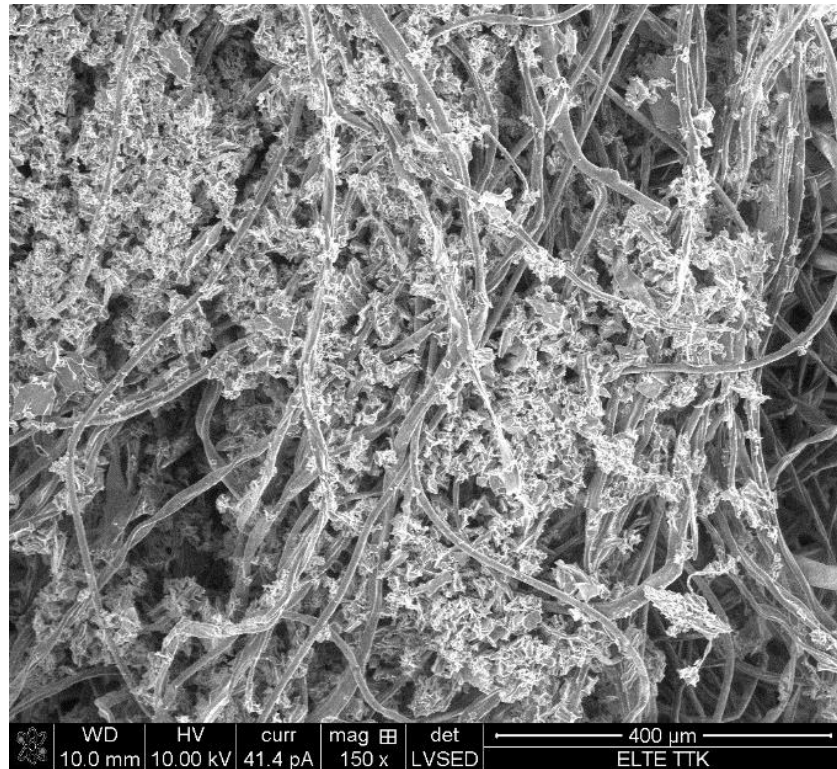
5.8. ábra. Az összenyomáshoz készített (2-es számú) kompozit minta

A kiégetett és porított alumínium-oxid kriogélekből hidroxietil-cellulóz hozzáadásával készült kompozit mintákkal korábban is zajlottak tanszéki kísérletek. Ezek a minták (3, 6, 8, 10 m/m% hidroxietil-cellulóz-tartalom) jelen munka során összehasonlításként szolgáltak a szálerősítéses kompozit minták rugalmasságának méréséhez. Általános jellemzőjük, hogy ridegek, rugalmatlanok és törékenyek. (Lásd az 5.3. táblázat 12-14 MPa összenyomási modulusz értékét!) Viszont egységes, makroszkopikusan homogén tömböt lehet előállítani belőlük. A minták közül a 8 m/m%-os hidroxietil-cellulóz tartalmú kompozit bizonyult a legrugalmasabbnak.

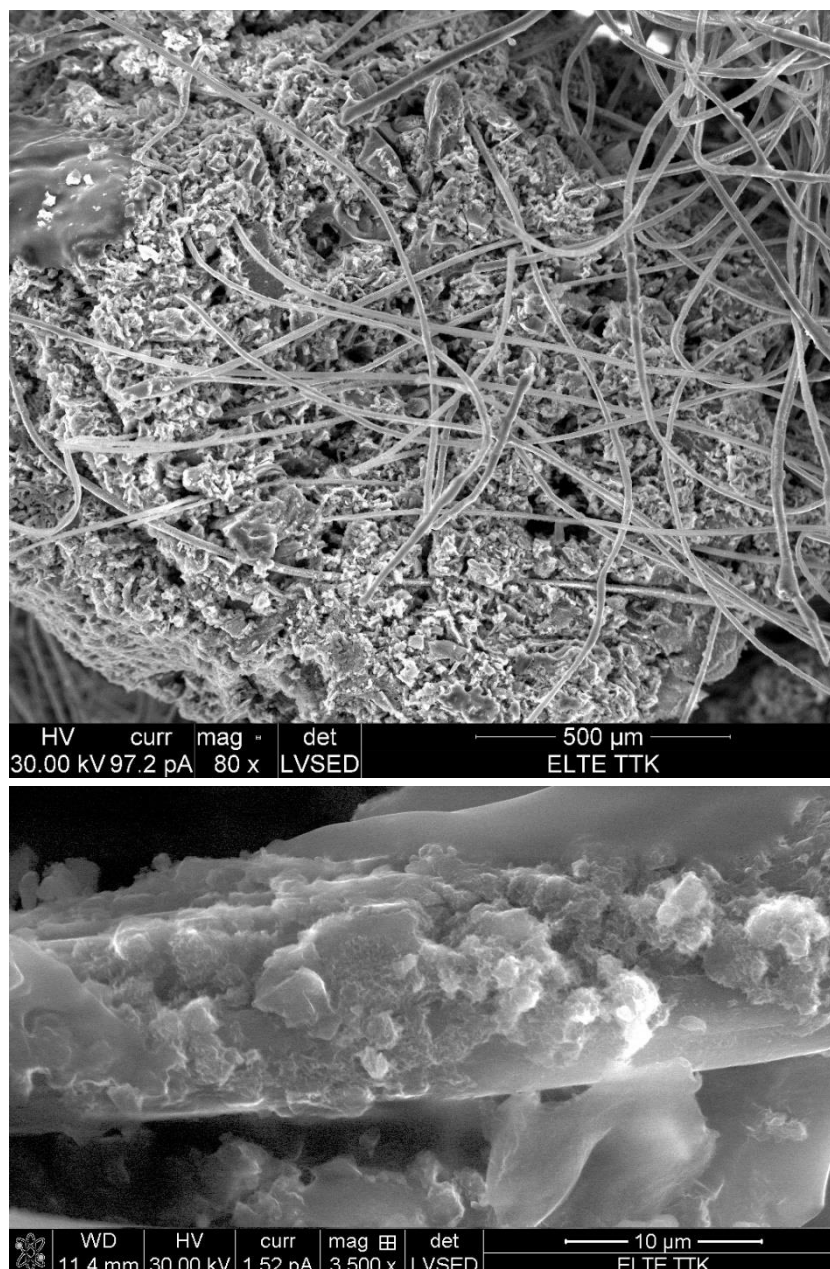
A glicerin hozzáadásával készült kompozit minták az irodalomban [29] tapasztaltakkal ellentétben előnytelen rugalmas tulajdonságokkal rendelkeznek. A minták homogenitása csökkent, a száradás során repedések keletkeztek, az adalékanyag nélkül készült alumínium-oxid – hidroxietil-cellulóz kompozitokhoz képest még nőtt is a ridegség és a keménység (21 MPa összenyomási modulusz, 5.3. táblázat).

A cellulóz szálakkal erősített kompozitokból először magasabb (16 m/m %) hidroxietil-cellulóz tartalmúakat készítettünk a kétféle száltípussal (4-es és 5-ös számú minták). A kapott minták homogenitása kis mértékben csökkent a szálak jelenléte miatt, ugyanakkor előnyös rugalmas tulajdonságokkal rendelkeztek. Az összenyomás során tapasztalt Young-modulusz az alumínium-oxid – hidroxietil-cellulóz kompozit valamint a cellulóz szálak (11-es minta) Young-modulusza közé esett, a deformációval szembeni ellenállás pedig a szálak miatt a minták megrepedése után is folytonosan csökkent (a minták nem estek szét). A mintákról készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek az 5.9. és 5.10. ábrákon láthatók. A felvételek alapján a szálak és a kerámia fázis között megfelelő a tapadás.

A megnövelt cellulóz száltartalmú és lecsökkentett hidroxietil-cellulóz tartalmú alumínium-oxid kompozit (6-os, 11-es minta) keménysége a magasabb száltartalom miatt tovább csökkent, ám a készítés során nehezebb volt homogén tömböket előállítani, a minták gyakran repedeztek, a két fázis közötti adhézió csökkent (ez valószínűleg az alacsonyabb hidroxietil-cellulóz tartalom következménye). A 11-es mintát a hasonló hidroxietil-cellulóz tartalmú (3 m/m %) 9-es mintával összehasonlítva látható, hogy a keménység a száltartalom miatt tizedére csökkent.



5.9. ábra. A pamut szálerősítéses alumínium-oxid kompozitról (4-es minta) készült SEM felvételek.



5.10. ábra. A viszkóz szálerősítéses alumínium-oxid kompozitról (5-ös minta) készült SEM felvételek

A Reuss-modell [33] alapján megbecsülhetjük a kompozitok keresztirányú alakváltozással szembeni ellenállását. A modell szerint a teljes kompozit effektív Young-modulusa a komponensek súlyozott Young-modulusaiból az alábbi képlet szerint (inverse rule of mixture) kapható meg:

$$\frac{1}{E_{comp}} = \frac{v_m}{E_m} + \frac{v_f}{E_f} = \frac{m_m}{E_m} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_{comp}} + \frac{m_f}{E_f} \cdot \frac{\rho_f}{\rho_{comp}}$$

ahol v_m és v_f a mátrix és a szál térfogathányada, m_m és m_f a m/m %, ρ a sűrűség, E_m , E_f és E_{comp} pedig a mátrix, a szálak és a teljes kompozit Young-modulusa. A becslés során a mátrix (alumínium-oxid, hidroixel-cellulóz) Young-modulusát (a 9, 1, 2 és 10-es mintákra kapott eredmények alapján) 13 MPa-nak vettük (ez jóval alacsonyabb, mint a tiszta, homogén, de 70% porozitású [2] alumínium-oxidra [34-35] alapján kapott becslés – 10-20 GPa – ami a kerámiaszemcsék közti gyengébb – nem kovalens – összetartóerővel magyarázható). A szálak Young-modulusát 0,75 MPa-nak becsültük (11-es minta), a hidroixel-cellulóz – alumínium-oxid mátrixok sűrűségét pedig a 9, 1, 2 és 10-es minták sűrűségéből extrapolációval határoztuk meg. A becsült és mért adatokat összehasonlító táblázat alapján, a mintakészítési hiba, mérési bizonytalanság, ismételhetőség és elhanyagolások mellett egész jó egyezést tapasztalunk a mért értékekkel.

5.5. táblázat. A keresztirányú összenyomás becsült és mért Young-modulusok.

Minta száma	Becsült Young-modulusz (Reuss-modell, MPa)	Mért Young-modulusz (MPa)
4	$5,2 \pm 1,1$	$7,0 \pm 0,9$
6	$2,8 \pm 0,6$	$3,3 \pm 0,6$
11	$2,7 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,7$

A nyújtás során kapott rugalmasságértékek a szálmentes mátrix nagyságrendjébe esnek, nem egyeznek a Voigt-modell [33] alapján várt értékekkel. Ennek oka lehet, hogy az alkalmazott szálak hossza nyújtott állapotban is átlagosan 40 mm, ami a nyújtáshoz készített minták hosszának tartománya. Ha a szálak nem érik végig a mintát, vagy nem nyújtva kerülnek a kompozitba, a deformáció során nem tudják átvenni a terhelést, így csupán a mátrix rugalmas deformációját mérjük.

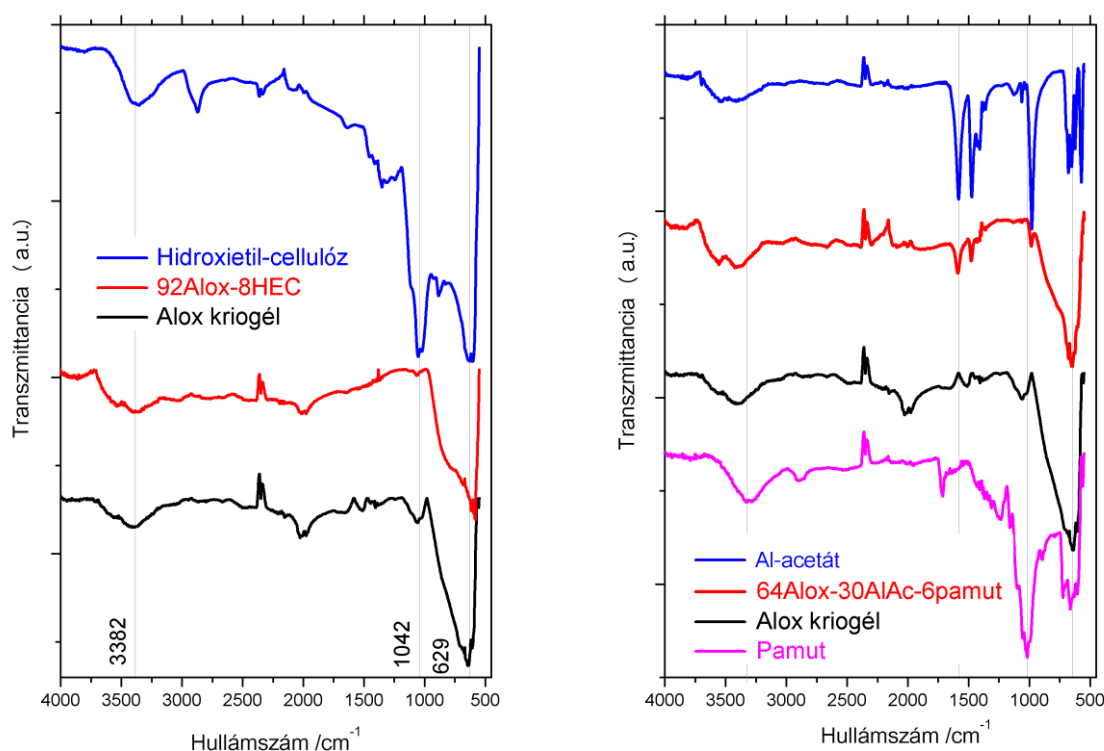
Az alumínium-acetát segítségével készített szálerősítéssel kompozitok közül az A és B minták (alumínium-acetát vizes oldatban hozzáadva) homogenitása jelentősen csökkent, porózus tömböket kaptunk. Kis deformáció hatására a minták szétporladtak (ezért kaptunk a cellulóz referenciához hasonló rugalmas moduluszt), az alumínium-acetát nem bizonyult jó kötőanyagnak. A gélesítés után hozzáadott alumínium-acetáttal készült minták (7C és 8C) lényegesen jobb homogenitással rendelkeztek, a porlékonyság csökkent, ezt tanúsítják a rugalmas moduluszok is.

5.3.3.2. Az infravörös spektroszkópia vizsgálatok eredményei

A különböző összetételű (2-es, 4-es, 5-ös és 8-as) mintákról készült FTIR felvételeket az 5.11-5.12. ábrák mutatják. A vizsgált spektrumok a tiszta komponensek spektrumaiból tevődnek össze (5.6. és 5.7. táblázatok), az intenzitásarányok az összekeverési arányoknak megfelelőek. A spektrumokon nem látható új csúcs, mely a fázisok között létrejött kémiai kötések bizonyítaná. Ez a minták kompozit jellegére utal.

5.6. táblázat. Az alumínium-oxid FTIR spektrumának főbb csúcsai, és a csúcsokhoz tartozó rezgési típusok.

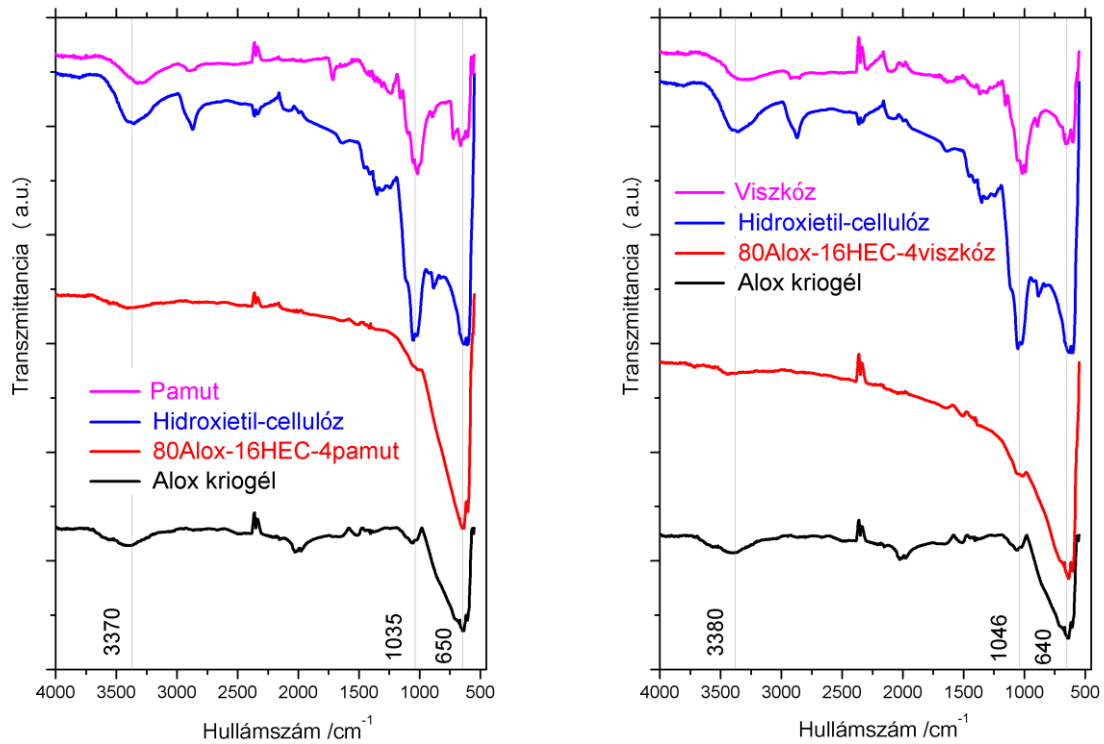
Hullámszám (cm ⁻¹)	Rezgési típusok
3400-3414	O-H vegyérték rezgés
1060	Al-O-H (bőhmit) szimmetrikus síkban deformációs rezgés
640-650	Al-O vegyérték rezgés



5.11. ábra. Az alumínium-oxid kriogél–hidroxietil-cellulóz kompozit minta (2-es minta, balra) és az alumínium acetát és pamut hozzáadásával készült alumínium-oxid kompozit minta (8-as minta, jobbra), valamint összetevőik FTIR spektrumai

5.7. táblázat. A cellulóz FTIR spektrumának főbb csúcsai, és a csúcsokhoz tartozó rezgési típusok.

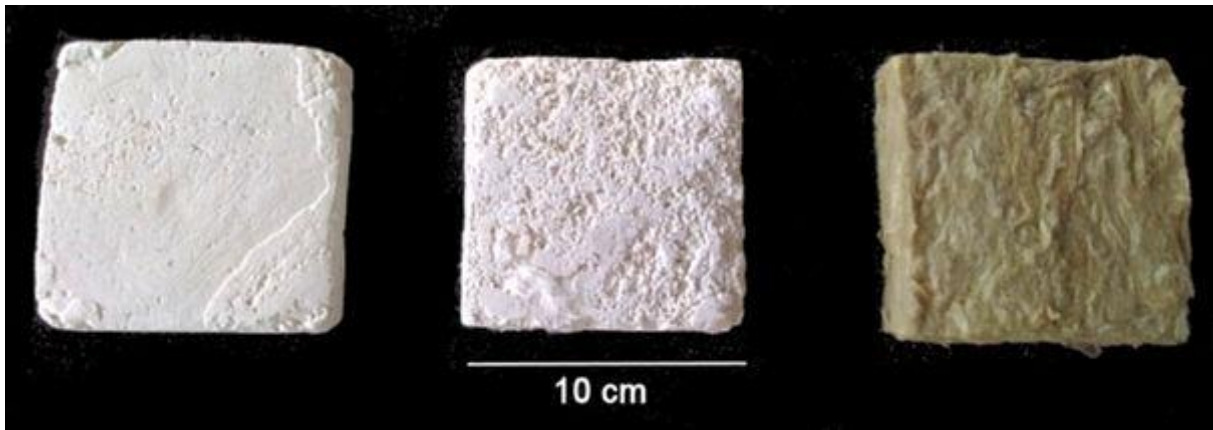
Hullámszám (cm ⁻¹)	Rezgési típus
3370-3380	O-H vegyérték rezgés
2870	C-H szimmetrikus vegyérték rezgés
1350-1360	C-H,C-O-H síkban deformációs rezgés
1035-1046	C-C, C-OH, C-H (gyűrű és oldalcsoport) rezgések
630-650	OH síkra merőleges deformációs rezgés



5.12. ábra. A pamut (4-es minta, balra) és viszkóz (5-ös minta, jobbra) szálerősítés alumínium-oxid kriogél–hidroxietil-cellulóz kompozit minta, valamint összetevőik FTIR spektrumai

5.3.3.3. A hővezetőképesség mérés eredményei

A hővezetőképesség méréshez 10x10 cm területű és 1,5-2 cm vastag tömböket készítettünk a pamut és viszkóz szálerősítéses (4-es és 5-ös összetételű) kompozit mintákból, referenciaként pedig a SeaRox cég SL 620-as kőzetgyapot termékéből¹ kivágott 10x10 cm területű és 2 cm vastag tömböt használtuk. A mérésre elküldött minták az 5.13-as ábrán láthatók.



5.13. ábra. A hővezetőképesség méréshez készített minták: pamut szálerősítéses alumínium-oxid–hidroxietil-cellulóz kompozit (4-es minta, balra), viszkóz szálerősítéses alumínium-oxid–hidroxietil-cellulóz kompozit (5-ös minta, középen), és a referenciaként használt kőzetgyapot minta (jobbra).

A hővezetőképesség mérés eredményeit az 5.8. táblázat foglalja össze. A kőzetgyapatra kapott eredmények közel esnek a gyári értékhez (0,035 W/mK), mely alapján a mérést hitelesnek tekinthetjük. A kompozit mintákra kapott eredményeket összehasonlítva az irodalmi értékekkel (5.9. táblázat) látható, hogy a tiszta kriogélnél magasabb, de a cellulóz-származéknál alacsonyabb hővezetőképességet kaptunk, mely nagyjából megegyezik a tiszta pamut és viszkóz szálak hővezetőképességével – annak ellenére, hogy csak 4%-t tesz ki a száltartalmuk, viszont a hidroxietil-cellulóz tartalmuk 16%. Tehát a kompozitok hővezetőképesség növekedése feltételezhetően elsősorban a hidroxietil-cellulóz jelenlétéhez köthető. Összefoglalóan megállapítható, hogy hőszigetelésre alkalmas kompozit rétegeket sikerült előállítani.

¹ Gyári hővezetőképesség: 10°C-on 0,035 W/mK.

5.8.táblázat. A hővezetőképesség mérés eredményei.

T (°C)	λ (W/mK)
Kőzetgyapot (Rockwool Searox SL 620)	
20	0,039±0,001
60	0,039±0,001
100	0,040±0,001
150	0,041±0,001
Pamut szálerősítéses alumínium-oxid kompozit (4-es minta)	
20	0,078±0,002
60	0,078±0,002
100	0,079±0,002
150	0,079±0,002
Viszkóz szálerősítéses alumínium-oxid kompozit (5-ös minta)	
20	0,071±0,001
60	0,071±0,001
100	0,072±0,001
150	0,072±0,001

5.9. táblázat. A kompozit mintákra kapott hővezetőképesség értékek a komponensek és a referencia kőzetgyapot hővezetőképességével összehasonlítva.

Anyag	Hővezetőképesség (W/mK)
Pamut szálerősítéses alumínium-oxid kompozit	0,078-0,079
Viszkóz szálerősítéses alumínium-oxid kompozit	0,071-0,072
Alumínium-oxid kriogél [2]	0,040-0,044
Cellulóz (pamut) [36]	0,071
Cellulóz (viszkóz) [36]	0,054-0,070
Etil-cellulóz [36]	0,21
Rockwool kőzetgyapot (Searox SL 620)	0,039-0,041

6. Diplomamunka összefoglaló

Alumínium-oxid alapú biodegradábilis kompozitok

Kórádi Zoltán, anyagtudomány mesterszakos hallgató

ELTE TTK Kémia Intézet, Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezető: **Dr. Sinkó Katalin** egyetemi docens

ELTE TTK Kémia Intézet, Analitikai Kémiai Tanszék

A diplomamunka során szol-gél módszerrel szintetizált, porózus alumínium-oxid kriogélből, és biodegradábilis cellulóz származékokból készítettünk szálerősítéses kompozit rendszereket. Célunk a fagyasztva szárítás során széttöredező kerámia pelyhekből történő egybefüggő anyag előállítása volt, mely rugalmas és hőszigetelő tulajdonságai révén alkalmas általános szigetelő feladatok ellátására. A biológiai úton lebomló polimerek közül a cellulóz választását szilárdsága, polimerek közül magasabb hőállósága, alacsony hővezetőképessége és olcsó, fenntartható előállítása indokolta.

A cellulózsálak elektro- és centrifugális oldatspinningel történő előállítása laboratóriumi körülmények között nem volt hatékony, így kereskedelmi forgalomban kapható pamut- és viszkózszálakkal (szálátmérő: 10-25 μm) kísérleteztünk a szálak kompozitok szintéziseiben. A fagyasztva szárítás előtt hozzáadott szálak sikeresen megakadályozták a minták széttöredezését, ám az alumínium-oxid kriogélek hőkezeléséhez szükséges magas hőmérsékletet nem bírták.

Sikerült megoldani egy folytonos mátrixú rendszer (jelen esetben réteg) előállítását a kriogél részecskékből cellulózalapú szálak hozzáadásával. A hőkezelt kriogél porításával, valamint kötőanyagok (hidroxietil-cellulóz vagy alumínium-acetát) és cellulóz szálak felhasználásával előállított minták közül a magasabb (16 m/m %) hidroxietil-cellulóz tartalmú minták bizonyultak homogenitás és rugalmasság szempontjából a legjobbnak. A minták keresztösszenyomással szembeni ellenállását sikerült lecsökkenteni a száltartalom révén, az eredmények a Reuss-moddal összhangban voltak. A rugalmasság növekedése kisebb nyújtási deformáció esetén, mint összenyomás hatására. Ez a jelenség valószínűleg a szálak rövidegével magyarázható. Hasonló eredményeket kaptunk az alumínium-acetát gélesítésével készített kompozit mintákra is, bár ezek porlékonysága valamivel nagyobb volt. Az infravörös spektrumok nem mutattak a mintákban új kémiai kötések a komponensek között, ami a rendszer kompozit jellegét igazolja. A készített minták hővezetőképessége magasabb volt, mint a tiszta alumínium-oxid kriogéleké, de nagyságrendi változás nem következett be, a minták továbbra is jól alkalmasak hőszigetelési célokra. A termoanalitikai mérés alapján a szálerősítéses kompozitok 250°C-ig alkalmazhatóak szigetelőanyagként.

Aluminium oxide based biodegradable composites

Kórádi Zoltán, student in Materials Science MSc

ELTE TTK Institute of Chemistry, Dep. of Analytical Chemistry

Supervisor: **Dr. Sinkó Katalin** associate professor

ELTE TTK Institute of Chemistry, Dep. of Analytical Chemistry

In our research work, we produced fiber-reinforced composite systems from biodegradable cellulose derivatives and porous aluminum oxide cryogel synthesized by sol-gel method. Our goal was to create materials with continuous framework from ceramic pellets produced by freeze-drying technique. Over the continuous framework, a good mechanical strength and flexibility, as well as low heat conductivity were required respecting the general thermal insulation purposes. The choice of cellulose from the available biodegradable polymers was based on its outstanding elastic and insulating properties, as well as its low-cost and sustainable production.

The synthesis of cellulose fibers by electro and wet spinning under the available laboratorial conditions was not efficient enough, hence commercially available cotton and viscose cellulose fibers (with diameters of 10-25 μm) were chosen to be used in the subsequent experiments. The cellulose fibers used in the aluminium oxide hydrogels successfully stopped cracking and disruption of the samples during the freeze-drying process, but they were decomposed during the high-temperature heat treatment.

We successfully produced materials with continuous framework from heat-treated alox cryogel pellets by using cellulose fibers. For the preparation we applied binding materials (hydroxyethyl cellulose or basic aluminium acetate) and cellulose fibers. The high (16 m/m %) hydroxyethyl cellulose containing samples proved to be the best composite regarding their structural integrity and elasticity. The samples showed lower stiffness against perpendicular compression due to the fiber content, results were in agreement with the Young-moduli estimated from Reuss's rule of mixture. The flexibility was smaller in the case of axial tension experiments than at perpendicular compression. The reason of that may be due to the small fiber length. Similar results were taken for the samples prepared with aluminium acetate, although these samples had slightly lower structural integrity. New chemical bonds were not identified in FTIR spectra between the components of the samples. That proves the composite nature of the samples. The measured thermal conductivities of composite samples were higher than that of the pure aluminium oxide cryogels, but were still in the range of effective insulating materials. Based on the thermoanalytical measurement, the application of these fiber reinforced composites is up to 250°C.

7. Irodalomjegyzék

- [1] K. Sinkó, S. Kubuki és H. Peterlik, “Various Three-Dimensional Structures Connected by Al–O/OH/Acetate–Al Bonds”, *Inorganic Chemistry*, **52**, 13238-13243 (2013).
- [2] K. Sinkó, B. Kobzi, J. Sinclair, A. Baris és O. Temesi, “Influence of cryogenic drying conditions on hierarchical porous structure of aluminum oxide systems”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **218**, 7-14 (2015).
- [3] K. Sinkó, “Gel-derived porous alumina systems”, *Materials Letters*, **107**, 344-347 (2013).
- [4] K. Sinkó és P. Ádám, „Porous aluminum oxide fibers”, *XVIII. Int Sol-Gel Conference*, Kyoto (2015).
- [5] K. V. d. Velde és P. Kiekens, „Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications”, *Polymer Testing*, **21**, 433-442 (2002).
- [6] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink és A. Bohn, „Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (22), 3358-3393 (2005).
- [7] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites Materials, Manufacturing, and Design* (CRC Press, London, 2007).
- [8] A. Piattelli, G. Podda és A. Scarano, „Histological evaluation of bone reactions to aluminium oxide dental implants in man: a case report”, *Biomaterials*, **17**, 711-714 (1996).
- [9] D. R. Jordan, L. A. Mawn, S. Brownstein, T. M. McEachren, S. M. Gilberg, V. Hill, S. Z. Grahovac és J.-P. Adenis, „The Bioceramic Orbital Implant: A New Generation of Porous Implant”, *Ophthalmic Plastic & Reconstructive Surgery*, **16** (5), 347-355 (2000).
- [10] S. Hartmann, A. Sachse és A. Galarneau, „Challenges and Strategies in the Synthesis of Mesoporous Alumina Powders and Hierarchical Alumina Monoliths”, *Materials*, **5**, 336-349 (2012).

- [11] F. Vaudry, S. Khodabandeh és M. E. Davis, „Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials”, *Chem. Mat.*, **8**, 1451-1464 (1996).
- [12] A. Khaleel és S. Al-Mansouri, „Meso-macroporous γ -alumina by template-free sol-gel synthesis: The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **369**, 272-280 (2010).
- [13] S. P. Rawal, „Metal-matrix composites for space applications”, *JOM (Journal of the Minerals, Metals and Materials Society)*, **53** (4), 14-17 (2001).
- [14] A. Agrawal és A. Satapathy, „Experimental Investigation of Micro-sized Aluminium Oxide Reinforced Epoxy Composites for Microelectronic Applications”, *Procedia Materials Science*, **5**, 517-526 (2014).
- [15] D. M. Nuruzzaman, S. N. S. Jamaludin, F. F. B. Kamaruzaman, S. Basri és N. A. M. B. Zulkifli, „Fabrication and Mechanical Properties of Aluminium-Aluminium Oxide Metal Matrix Composites”, *International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering*, **15** (6), 68-72 (2015).
- [16] T. M. Ul'yanova, N. P. Krut'ko, Y. V. Matrunchik, E. M. Dyatlova és E. S. Paémurd, „A thermostable composite ceramic based on cordierite”, *Glass and Ceramics*, **63**, 411-414 (2006).
- [17] E.-H. Kim, Y.-G. Jung és C.-Y. Jo, „Microstructure and Mechanical Properties of Heterogeneous Ceramic-Polymer Composite Using Interpenetrating Network”, *Journal of Nanomaterials*, **2012**, 1-6 (2012).
- [18] H. Wu, Z. Huang, G. Wang, H. Li és D. Jiang, „Alumina Heat Insulator Through Composite Poring Mechanisms”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **11** (6), 1061-1067 (2014).
- [19] Dr. Nagy Miklós, „Biodegradábilis anyagok, hulladék-kezelés” egyetemi előadás, Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Kémiai Intézet, 2015.

- [20] K. Tanaka és H. Kozuka, „Sol–Gel Preparation and Mechanical Properties of Machinable Cellulose/Silica and Polyvinylpyrrolidone/Silica Composites”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **32**, 73-77 (2004).
- [21] J. Cai, S. Liu, J. Feng, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga és L. Zhang, „Cellulose–Silica Nanocomposite Aerogels by In Situ Formation of Silica in Cellulose Gel”, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **51**, 2076-2079 (2012).
- [22] E. Dujardin, M. Blaseby és S. Mann, „Synthesis of mesoporous silica by sol–gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions”, *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 696-699 (2003).
- [23] G. Han, S. Huan, J. Han, Z. Zhang és Q. Wu, „Effect of Acid Hydrolysis Conditions on the Properties of Cellulose Nanoparticle-Reinforced Polymethylmethacrylate Composites”, *Materials*, **7**, 16-29 (2014).
- [24] S. Sequeira, D. V. Evtuguin és I. s. Portugal, „Preparation and Properties of Cellulose/Silica Hybrid Composites”, *Polymer Composites*, **30** (9), 1275-1282 (2009).
- [25] H.-U. Ko, S. Mun, S.-K. Min, G.-W. Kim és J. Kim, „Fabrication of Cellulose ZnO Hybrid Nanocomposite and Its Strain Sensing Behavior”, *Materials*, **7**, 7000-7009 (2014).
- [26] B. Fan, S. Chen, Q. Yao, Q. Sun és C. Jin, „Fabrication of Cellulose Nanofiber/AlOOH Aerogel for Flame Retardant and Thermal Insulation”, *Materials*, **10**, 311-320 (2017).
- [27] Piukovics Norbert, „Alumínium-oxid alapú kompozit rendszerek előállítása” diplomamunka, ELTE, 2015.
- [28] <https://thermtest.com/heat-flow-meter/>.
- [29] E. E. Kiziltas, A. Kiziltas, B. Nazari, D. J. Gardner és D. Bousfield, „Glycerine Treated Nanofibrillated Cellulose Composites”, *Journal of Nanomaterials*, **2016**, 1-9 (2016).
- [30] M. W. Frey, „Electrospinning Cellulose and Cellulose Derivatives”, *Polymer Reviews*, **48**, 378-391 (2008).

- [31] S. O. Han, J. H. Youk, K. D. Min, Y. O. Kang és W. H. Park, „Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter”, *Materials Letters*, **62**, 759-762 (2008).
- [32] K. Ohkawa, „Nanofibers of Cellulose and Its Derivatives Fabricated Using Direct Electrospinning”, *Molecules*, **20**, 9139-9154, (2015).
- [33] https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fibre_composites/stiffness.php („Stiffness of long fibre composites” weblap, University of Cambridge, 2013).
- [34] J. Fankhänel, D. Silbernagl, M. G. Z. Khorasani, B. Daum, A. Kempe, H. Sturm and R. Rolfes, „Mechanical Properties of Boehmite Evaluated by Atomic Force Microscopy Experiments and Molecular Dynamic Finite Element Simulations”, *Journal of Nanomaterials*, **2016**, 1-13 (2016).
- [35] F. W. Zok és C. G. Levi, „Mechanical Properties of Porous-Matrix Ceramic Composites”, *Advanced Engineering Materials*, **3**, 15-23 (2001).
- [36] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook* (Springer, New York, 2007).

NYILATKOZAT

Név: Kórádi Zoltán

ELTE Természettudományi Kar, szak: Anyagtudomány MSc

NEPTUN azonosító: A37BXB

Diplomamunka címe:

Alumínium-oxid alapú biodegradábilis kompozitok

A **diplomamunka** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2018.01.08.

a hallgató aláírása